



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**TURUNÇGİLLERDEN FARKLI YÖNTEMLERLE UÇUCU
YAĞ ELDE EDİLMESİ VE KİMYASAL BİLEŞİMİNİN
İNCELENMESİ**

Kimya.Yük.Müh. Aslı GÖK

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Programı**

Danışman

Prof.Dr. Ş.İsmail KIRBAŞLAR

Haziran, 2012

İSTANBUL

2602070023 Öğrenci numaralı Aslı GÖK tarafından hazırlanan bu çalışma 19/06/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Ş. İsmail KIRBAŞLAR (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Umur DRAMUR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Salih DİNÇER
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi



Prof. Dr. Mahmut R. BAYRAMOĞLU
Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Mühendislik Fakültesi



Doç Dr. Mehmet BİLGİN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 5221 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Başta tezimi hazırlarken sadece yol göstermekle kalmayıp her türlü zorlukta yanımda olan çok değerli hocalarım Prof. Dr. Ş. İsmail KIRBAŞLAR ve eşi Prof. Dr. F. Gülay KIRBAŞLAR'a teşekkür ederim. Tez izleme komitemde yer alan ve bana desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Umur DRAMUR ve Prof. Dr. Salih DİNÇER'e teşekkür ederim.

Analizlerimde yardımını, bilgisini ve desteğini eksik etmeyen Arş. Gör. Dr. Sibel ŞAHİNLER AYLAY'a ve İleri analizler araştırma laboratuvarına, numunelerimi temin eden sayın Dr. Seyla TEPE ve tüm Batı Akdeniz Tarım Araştırma Enstitüsü personeline teşekkür ederim. Ayrıca deney tasarımı konusunda beni bilgilendiren Doç Dr. Nalan AKGÜN'e ve tezim çalışmalarım sırasında tüm sorularıma sabırla yanıt veren başta Doç Dr. Mehmet BİLGİN olmak üzere tüm Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı Öğretim üyelerine ayrı ayrı teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca gece gündüz demeden çalışmalarına hep destek veren eşim Arş. Gör. Mehmet Koray GÖK ve ailem, yanımda olduğunuzu bilmek bana hep güç verdi.

Çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim.

Haziran, 2012

Aslı GÖK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. TURUNÇGİLLER.....	3
2.2. UÇUCU YAĞLAR	6
2.2.1. Uçucu Yağ Bileşenleri.....	6
2.2.2. Turunçgil Yağları ve Aroma Bileşenleri	9
2.2.2.1. Mandalina.....	11
2.2.2.2. Portakal	14
2.2.2.3. Limon	17
2.2.2.4. Greyfurt.....	19
2.2.2.5. Bergamut.....	21
2.3. UÇUCU YAĞ ELDE ETME YÖNTEMLERİ.....	22
2.3.1. Soğuk Sıkma (SS).....	24
2.3.2. Su Destilasyonu (SD).....	25
2.3.3. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SCFE).....	26
2.4. GAZ KROMATOĞRAFİSİ KÜTLE SPEKTROMETRİSİ (GC-MS)	32
2.4.1. Taşıyıcı Gaz	33
2.4.2. Enjeksiyon Portu.....	33
2.4.3. Kolon ve Fırın.....	34

2.4.4. GC Dedektörleri	35
2.4.5. Kütle Spektrofotometrisi	36
2.5. YANIT YÜZEY YÖNTEMİ	39
2.5.1. Merkezi Birleşik Deney Tasarımı	40
2.5.2. Model Denklem Uygunluğu	41
2.5.2.1. Korelasyon Katsayısı	41
2.5.2.2. Önem (Anlam) Seviyesi	41
3. MALZEME VE YÖNTEM	42
3.1. MALZEME	42
3.1.1. Klemantin Mandalinası	42
3.1.2. Alanya Dilimlişi Portakalı	42
3.1.3. Kıbrıs Limonu	43
3.1.4. Star Ruby Greylfurt	44
3.1.5. Bergamut	44
3.2. YÖNTEM	45
3.2.1. Soğuk Sıkma Yöntemi	45
3.2.2. Süperkritik CO ₂ Ekstraksiyonu	46
3.2.3. Su Destilasyonu	47
3.2.4. GC –MS Analiz Şartları	47
3.2.5. Bileşenlerin Tanımlanması	48
3.2.6. GC Analiz Şartları	48
4. BULGULAR	49
4.1. KLEMANTİN MANDALİNASI	49
4.2. ALANYA DİLİMLİŞİ PORTAKALI	54
4.3. KIBRIS LİMONU	59
4.4. STAR RUBY GREYFURTU	63
4.5. BERGAMUT	67
4.6. PORTAKAL NUMUNELERİ İÇİN YANIT YÜZEY METODU UYGULAMASI	72
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	77
5.1. KLEMANTİN MANDALİNASI	77
5.2. ALANYA DİLİMLİŞİ PORTAKALI	78
5.3. KIBRIS LİMONU	80
5.4. STAR RUBY GREYFURT	81

5.5. BERGAMUT.....	82
KAYNAKLAR	85
EKLER.....	96
ÖZGEÇMİŞ.....	137

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 : Turunçgil türleri arasındaki ilişkiler.....	4
Şekil 2.2 : Turunç türleri arasındaki akrabalık ilişkileri.....	5
Şekil 2.3 : Turunçgil meyvesinin kesit alanı	5
Şekil 2.4 : Bazı asiklik terpenler.....	7
Şekil 2.5 : Bazı önemli terpen alkoller.	8
Şekil 2.6 : Sitral izomerleri.....	8
Şekil 2.7 : Bazı önemli siklik terpenler	9
Şekil 2.8 : Bazı önemli bisiklik terpen hidrokarbonlar.....	9
Şekil 2.9 : Geleneksel yöntemlerle elde edilen uçucu maddeler ve türevleri.....	23
Şekil 2.10 : Sabinanhidratasetatta meydana gelen termal degradasyon	26
Şekil 2.11 : Saf maddenin PVT grafiği ve PT düzlemine izdüşümü.....	27
Şekil 2.12 : GC-MS sisteminin şematik gösterimi	32
Şekil.2.13 : Sıcaklığın tutulma zamanı üzerine etkisi.....	34
Şekil 2.14 : İyonizasyon kaynağı şeması.....	37
Şekil 2.15 : Bir kuadrapol kütle analizörünün resmi	38
Şekil 2.16 : Elektron Çoğaltıcı Dedektör.....	39
Şekil 2.17 : 2 faktörlü bir sistem için birleşik deney tasarımının geometrik gösterimi..	41
Şekil 3.1 : Klemantin mandalinası ve ağacının fiziksel görünüşü.....	42
Şekil 3.2 : Alanya Dilimli Portakalının görünüşü.....	43
Şekil 3.3 : Kıbrıs limonu ve ağacının görünüşü	43
Şekil 3.4 : Greyfurt meyvesi ve ağacı.....	44
Şekil 3.5 : Bergamut meyvesinin ağaçtaki görünüşü.....	44
Şekil 3.6 : Soğuk sıkma hücresinin görünüşü.....	45
Şekil 3.7 : Hidrolik pres cihazı	45
Şekil 3.8 : Soğuk sıkma sistemi (hücre ve pres).....	46
Şekil 3.9 : Applied separations markalı SCFE deney düzeneği	46
Şekil 3.10. Su destilasyonu sistemi ve Clevenger cihazının yakından görünüşü.	47
Şekil 4.1 : Klemantin mandalinası örneklerine uygulanan SS, SCFE ve SD sonucunda elde ürünler.....	49
Şekil 4.2 : SS, SCFE ve SD yöntemleri uygulanarak Klemantin mandalina kabuklarından elde edilen ürünlerin grup bileşenlerinin karşılaştırılması. ..	53
Şekil 4.3 : Farklı hasat dönemlerinde toplanan klemantin mandalinası ürünlerindeki linalool/limonen oranı değişimleri (1. Hasat dönemi :10.11.2010, 2. Hasat dönemi:01.12.2010, 3. Hasat dönemi:16.12.2010)	54
Şekil 4.4 : Alanya dilimli portakalı örneklerine uygulanan SS, SCFE ve SD sonucunda elde ürünler.....	55
Şekil 4.5 : SS, SCFE ve SD yöntemleri uygulanarak Alanya dilimli portakalı kabuklarından elde edilen ürünlerin grup bileşenlerinin karşılaştırılması. ..	58
Şekil 4.6 : SS, SCFE ve SD metodlarıyla elde edilen ve farklı hasat dönemlerinde toplanan Alanya Dilimli portakalı ürünleri içerisindeki linalool/limonen	

oranı değişimi (1. Hasat dđnemi :01.12.2010, 2. Hasat dđnemi:16.12.2010, 3. Hasat dđnemi:06.01.2010)	58
şekil 4.7 : Kıbrıs limonu dđrneklere uygulanan SS, SCFE ve SD sonucunda elde dđrđnler.	59
şekil 4.8 : SS, SCFE ve SD yđntemleri uygulanarak Kıbrıs limonu kabuklarından elde edilen dđrđnlerin grup bileşenlerinin karşılaştırılması.	62
şekil 4.9 : SS, SCFE ve SD yđntemleriyle elde edilen ve farklı hasat dđnemlerinde toplanan Kıbrıs limonu dđrđnleri içerisindeki linalool/limonen oranı değişimi (1. Hasat dđnemi :01.12.2010, 2. Hasat dđnemi:16.12.2010, 3. Hasat dđnemi:06.01.2010)	62
şekil 4.10 : Star Ruby greyfurtu dđrneklere uygulanan SS, SCFE ve SD sonucunda elde dđrđnler.....	63
şekil 4.11 : SS, SCFE ve SD yđntemleri uygulanarak Star Ruby greyfurtu kabuklarından elde edilen dđrđnlerin grup bileşenlerinin karşılaştırılması ...	66
şekil 4.12 : SS, SCFE ve SD yđntemleriyle elde edilen ve farklı hasat dđnemlerinde toplanan Star Ruby greyfurtu dđrđnleri içerisindeki linalool/ limonen oranı değişimi (1. Hasat dđnemi :01.12.2010, 2. Hasat dđnemi:16.12.2010, 3. Hasat dđnemi:06.01.2010)	66
şekil 4.13 : SCFE yđntemi ile elde edilen bergamut dđzđtđ	67
şekil 4.14 : SS, SCFE ve SD yđntemleriyle elde edilen bergamut dđrne dđrđnleri içerisindeki grup bileşenlerinin karşılaştırılması.....	70
şekil 4.15 : SCFE ile elde edilen bergamut kabuğu dđzđtleri içerisindeki % limonen miktarı	71
şekil 4.16 : SCFE ile elde edilen bergamut kabuğu dđzđtleri içerisindeki % linalool miktarı	72
şekil 4.17 : Portakal dđrneklerrinin 35, 45 ve 55 °C ile 80, 90 ve 100 Bar basınęta SCFE uygulanarak elde edilen ekstraktlar içerisindeki % limonen oranı	73
şekil 4.18 : Portakal dđrneklerrinin 35,45 ve 55 °C ile 80,90 ve 100 Bar basınęta SCFE uygulanarak elde edilen dđzđtler içerisindeki % linalool oranı.....	74
şekil 4.19.a :Portakal dđrneklerrinin % limonen yanıt yđzeyi	74
şekil 4.19.b : Portakal dđrneklerrinin % limonen yanıt yđzeyi kontur ęizimi	75
şekil 4.20.a : Portakal dđrneklerrinin % linalool yanıt yđzeyi.....	75
şekil 4.20.b : Portakal dđrneklerrinin % linalool yanıt yđzeyi kontur ęizimi	76

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 : Turunçgil Türlerinin Latince İsimleri	3
Tablo 2.2 : Turunçgil Kabuk Yağlarındaki Başlıca Bileşenler	10
Tablo 2.3 : Bazı Süperkritik Akışkanların Kritik Özellikleri.....	27
Tablo 2.4 : Gaz, Sıvı ve SCF'lerin Fiziksel Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	28
Tablo 2.5 : Süperkritik sıvı CO ₂ 'de çözünebilen madde grupları	29
Tablo 2.6 : SCFE'da Karbondioksit ile kullanılabilir yardımcı çözücüler.....	30
Tablo 4.1 : SS, SCFE ve SD yöntemleri uygulanarak Klemantin mandalina kabuklarından elde edilen ürünlerin kimyasal bileşimleri (% w/w)	50
Tablo 4.2 : SS, SCFE ve SD yöntemleri uygulanarak Alanya dilimli portakal kabuklarından elde edilen ürünlerin kimyasal bileşimleri (% w/w)	55
Tablo 4.3 : SS, SCFE ve SD yöntemleri uygulanarak Kıbrıs limonu kabuklarından elde edilen ürünlerin kimyasal bileşimleri (% w/w)	59
Tablo 4.4 : SS, SCFE ve SD yöntemleri uygulanarak greyfurt kabuklarından elde edilen ürünlerin kimyasal bileşimleri (% w/w).....	63
Tablo 4.5 : SS, SCFE ve SBD yöntemleri uygulanarak bergamut kabuklarından elde edilen ürünlerin kimyasal bileşimleri (% w/w).....	67
Tablo 4.6 : SCFE işletme şartlarına göre % verim, % limonen ve % linalool miktarlarının değişimi	71
Tablo 4.7 : Portakal numunelerine uygulanan deney tasarımı	73

SEMBOL LİSTESİ

GC	: gaz kromatografisi
GC-MS	: gaz kromatografisi kütle spektroskopisi
SS	: soğuk sıkma
SCFE	: süperkritik akışkan ekstraksiyonu
SCF	: süperkritik akışkan
SD	: su destilasyonu
R	: korelasyon katsayısı
T_c	: kritik sıcaklık
P_c	: kritik basınç
V_c	: kritik hacim
ρ	: yoğunluk
μ	: dinamik vizkozite
η	: kinematik vizkozite
λ	: termal iletkenlik
σ	: yüzey gerilimi
u	: tekrarlanan deney sayısı
k	: faktör sayısı
ε	: deneysel hata
y	: deneylerde gözlemlenen cevap değeri
ŷ	: model denkleminde elde edilen cevap değeri
p	: önem anlam seviyesi
X_{1,2,3...i}	: kodlanmış haldeki herhangi bir parametre değeri
X₁	: sıcaklık deneysel tasarımda kodlanmış hali
X₂	: basınç deneysel tasarımda kodlanmış hali
β₀	: polinom sabiti
β_{ij}	: polinom katsayıları
% w/w	: ağırlıkça % oran

ÖZET

TURUNÇGİLLERDEN FARKLI YÖNTEMLERLE UÇUCU YAĞ ELDE EDİLMESİ VE KİMYASAL BİLEŞİMİNİN İNCELENMESİ

Türkiye yılda ortalama 3 milyon ton turunçgil üretimi ile dünya limon üretiminin % 12'sini, mandalina üretiminin %10'unu, greylift üretiminin % 2'sini ve portakal üretiminin % 2'sini gerçekleştirmektedir. Ancak turunçgil uçucu yağları sektörü ülkemizde yeterince gelişmemiştir ve ihtiyacın büyük kısmı ithalat ile karşılanmaktadır.

Çalışmada Batı Akdeniz Tarım Araştırma Enstitüsü turunçgil üretim sahasında yetiştirilen Klemantin mandalinası, Alanya dilimli portakalı, Kıbrıs limonu, Star Ruby greylift ve bergamut meyveleri kullanılmıştır. Meyve kabuklarından soğuk sıkma (SS), süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SCFE), su destilasyonu (SD) yöntemleri (bergamut kabuklarına ise yalnızca SCFE) uygulanarak uçucu yağ elde edilmiştir. Uçucu yağ numunelerinin analizi Gaz Kromatografisi ve Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir.

Klemantin mandalinası ürünlerinde toplam 68 bileşen tespit edilmiştir. SS ürününün kimyasal bileşiminin % 95.37'sini monoterpen hidrokarbonlar, % 0.73'ünü seskiterpen hidrokarbonlar, % 3.70'ini oksijenli bileşikler oluşturmuştur. SCFE ürününde ise aynı bileşen grupları sırasıyla % 95.13, % 0.51, % 4.11'dir. SD ürününde ise ana gruplar sırasıyla % 96.09, % 0.20, % 2.71'dir. Ayrıca piperiton bileşeni ilk defa Türkiye orijinli Klemantin kabuk ürününde bulunmuştur. Alanya dilimli portakalı ürünlerinde toplam 48 bileşen belirlenmiştir. Ana bileşen grupları olan monoterpen hidrokarbonlar, seskiterpen hidrokarbonlar ve oksijenli bileşikler sırasıyla SS ürünü için %97.77, % 0.33, % 1.80, SCFE ürünü için % 97.32, % 0.50, % 2.12 ve SD ürünü için %98.21, % 0.05, % 1.44'dür. Kıbrıs limonu ürünlerinde toplam 45 bileşen tespit edilmiştir. Ana bileşen sınıfları olan monoterpen hidrokarbonlar, seskiterpen hidrokarbonlar ve oksijenli bileşikler sırasıyla SS ürünü için % 92.87, % 2.58, % 4.39, SCFE ürünü için % 92.95, % 2.68, % 4.48 ve SD ürünü için % 93.48, % 2.02 ve % 4.12'dir. SCFE yöntemi ile elde edilen limon ürününün aldehit oranı % 2.13 olup bunun % 86'sı sitral (neral+geranial)'dir. Sitral anahtar bileşen olup limon ürününün fiyatını ve kalitesini belirler. Star Ruby greylift ürünlerinde toplam 35 bileşen tespit edilmiştir. Ana bileşen grupları olan monoterpen hidrokarbonlar, seskiterpen hidrokarbonlar ve oksijenli bileşikler sırasıyla SS ürünü için % 95.55, % 1.20, % 3.04, SCFE ürünü için % 95.95, % 1.24, % 2.77 ve SD ürünü için % 96.17, % 0.74, % 2.91'dir. Bergamut meyve kabuklarına sadece SCFE yöntemi uygulanmış olup üründe 57 adet bileşen belirlenmiştir. Monoterpen hidrokarbonları % 22.34, seskiterpen hidrokarbonları % 1.26, oksijenli bileşikler ise % 74.49 oranında bulunmuştur. Ester fraksiyonunun başlıca bileşenleri linalil asetat (% 27.85), neril asetat (% 0.87) ve geranil asetat (% 0.49).

SUMMARY

CITRUS OIL PRODUCTION WITH DIFFERENT METHODS AND EXAMINATION OF CHEMICAL COMPOSITION

In Turkey, approximately 3 billion tons of citrus are cultivated, which corresponds to 12% of lemon, 10% of mandarin, 2% of grapefruit and 2% of orange cultivation of the world. However, the citrus essential oil production in Turkey has not been developed enough and the great part of the need is supplied by import.

In our study, Clemantine mandarin, Cyprus lemon, Alanya sliced orange and Star Ruby grapefruit grown in Batı Akdeniz Agricultural Research Institute production area were used. Essential oils were produced from fruit peels with cold press (CP), supercritical fluid extraction (SFE) and hydrodistillation (HD) methods. Gas Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry methods were used in analysis.

In Clemantine mandarin products 68 components were identified totally. The chemical composition of CP products were composed of 95.37 % of monoterpene hydrocarbon, 0.73% of sesquiterpene hydrocarbon and 3.70% of oxygenated components. In SFE products the same group components are 95.13%, 0.51%, and 4.11%, respectively, whereas for HD products they are 96.09%, 0.20%, 2.71%, respectively. Furthermore, for the first time piperitone component is found in Turkey originated Clemantine peel product. In Alanya sliced orange products, 48 components are identified totally. Main component groups which are monoterpene hydrocarbon, sesquiterpene hydrocarbon and oxygenated compounds were found in CP products as 97.77%, 0.33%, and 1.80%, whereas they are in SFE products 97.32%, 0.50%, and 2.12% respectively, and for HD products 98.21%, 0.05%, 1.44% respectively. In Cyprus lemon products, 45 compounds are identified totally. Monoterpene hydrocarbon, sesquiterpene hydrocarbon, and oxygenated compounds in CP products were found as 92.87%, 2.58%, 4.39%, and in SFE products as 92.95%, 2.68%, 4.48%, and in HD products as 93.48%, 2.02%, 4.12%, respectively. The lemon product obtained by SFE includes 2.13% of aldehydes which is composed of 86% of citral (neral and geranial). Citral is the key component for the product which determines the quality and price. In Star Ruby grapefruit products, 35 compounds are identified totally. Monoterpene hydrocarbon, sesquiterpene hydrocarbon, and oxygenated compounds in CP products were found as 95.55%, 1.20%, 3.04%, and in SFE products as 95.95%, 1.24%, 2.77%, and in HD products as 96.17%, 0.74%, 2.91%, respectively. Only SFE method is applied on bergamot fruit peel and 57 component are identified totally in bergamot product. The monoterpene hydrocarbons were found in 22.34%, sesquiterpene hydrocarbon in 1.26% and oxygenated compounds in 74.49%. The main components of ester fraction are linalyl acetate (27.85%), neryl acetate (0.87%), and geranyl acetate (0.49%).

1. GİRİŞ

Son 10 yılın verileri incelendiğinde Türkiye yılda ortalama 3 milyon ton turunçgil üretmiştir. Türlerine göre bu miktarın yaklaşık % 48'i portakal % 24'ü mandalina, % 22'ü limon, % 6 sı altın toptur [1]. 2010 yılında ülkemizde üretilen turunçgil miktarı 3.572.376 ton'dur. Bunun yaklaşık üçte biri ihraç edilirken kalanı çoğunlukla taze olarak sofralık tüketilirken bir kısmı ise işlenerek tüketilmektedir. İşlenmiş tüketim çoğunlukla meyve suyu şeklindedir ve özellikle portakal, işlenen ürünler arasında öncelikli bir yere sahiptir [2]. Bu miktarlarına karşılık turunçgil kabukları ve yapraklarından elde edilen uçucu yağlar konusunda yeterli üretime ulaşamamıştır. Aslında ülkemiz zengin bir aromatik bitki çeşitliliğine ve bunların tarımının yapılmasına elverişli olsada, gülyağı dışında, uçucu yağların üretimi ve ticareti konusunda dünyada önemli bir yere sahip değildir. Türkiye turunçgil kabuklarından elde edilen uçucu yağ (citrus oil) ve turunçgil yapraklarından elde edilen uçucu yağ (neroli oil) ihtiyacını İtalya, Fransa ve İspanya gibi ülkelere ithal ederek karşılamaktadır [2].

Turunçgiller yurdumuzun en çok Ege, Akdeniz ve kısmen de Doğu Karadeniz bölgesinde iklim şartlarının ılıman olduğu yörelerde yetiştirilir. Turunçgil türlerinin düşük sıcaklığa dayanıklılığı farklılık gösterir. Pek çok farklı çeşit turunçgil vardır ve bunlar Rutaceae ailesine aittir. Pek çok turunçgil türü ülkemizde yetişmekte bir kısmı ise yetiştirilememekte hatta bilinmemektedir. Türkiyede yetiştirilen turunçgillerin bir kısmı sofralık bir kısmı ise endüstride işlenmeye yöneliktir. Turunçgiller besin değeri yüksek oluşu, tadlarının güzel olması, aroması, kendine özgü koku, kıvam, yumuşaklık ve renk gibi özellikleri nedeniyle dünyada geniş bir kullanım alanına sahiptir [3].

Turunçgil kabuklarından üretilen uçucu yağ miktarı dünya uçucu yağ piyasasının %50'den büyük bir kısmına sahiptir. Dünyadaki turunçgillerden üretilen uçucu yağ miktarının bu kadar önemli olmasına rağmen yurdumuzdaki uçucu yağ üretimi yok

denecek kadar azdır. Türkiye’de uçucu yağ üretiminin büyük kısmını gül yağı üretimi oluşturmaktadır. Bununla birlikte yurdumuzda kekik, biberiye, lavanta, kır nanesi, defne, biberiye, kimyon, anason, melisa, sıgala ağacı gibi bazı bitkilerinden uçucu yağ üretimi yapılmaktadır. İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi’nin yapmış olduğu çalışmalara göre Türkiye’de ihrac edilen yağların yalnızca % 0,14 ‘ü turunçgil uçucu yağı iken ithalat yaptığı yağın % 16,73’ü turunçgil uçucu yağıdır [2]. Bu oranlar Ülkemizde turunçgil uçucu yağ sektörünün ne kadar az geliştiğinin en büyük kanıtıdır. Oysa turunçgil uçucu yağları gazlı içecekler, gıda boyası, oda spreyleri, parfüm, bitkisel çaylar, atık sularda antiseptik, antioksidan özelliği ve ön madde (precursor) etkisi yüzünden de tıp alanında da kullanılır ayrıca antikansorejen özelliktedirler [4].

Bu çalışmada, turunçgil kabuk uçucu yağları farklı üretim yöntemleri ile elde edilmiş, içerisindeki bileşenler belirlenmiş ve birbirleri ile kıyaslanmıştır. Bu yöntemler; Soğuk sıkma (SS), su destilasyonu (SD) ve son yıllarda gelişen ve yeni bir teknoloji olan süperkritik akışkan ekstraksiyonudur (SCFE). Ardından elde edilen uçucu yağlar gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi (GC-MS) ile incelenerek kalitatif ve kantitatif analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu araştırma ile ülkemizde yeterince verimli olmayan turunçgil uçucu yağları üretim sektörüne yardımcı olunması hedeflenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

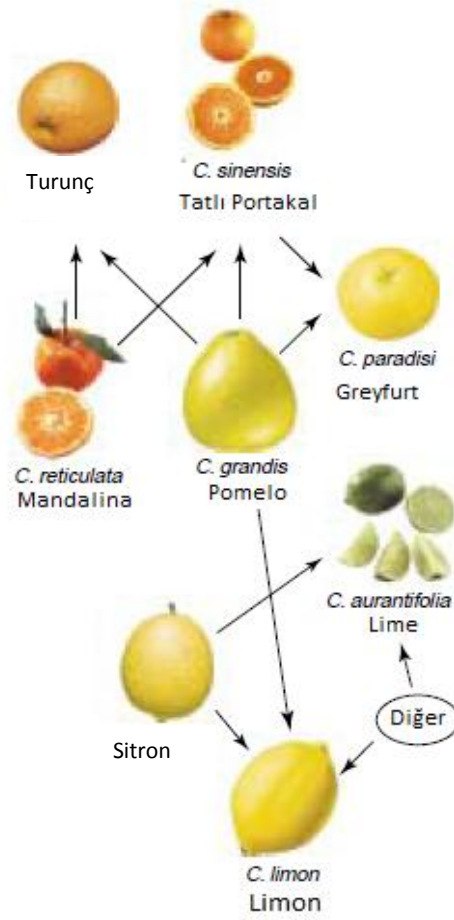
2.1. TURUNÇGİLLER

Turunçgiller “Rutacea” ailesinin üyeleridir. Çoğunlukla sofralık tüketilen turunçgiller hoş ve ferahlatıcı kokuları nedeni ile dünyada uçucu yağ piyasasının önde gelen ürünlerindedir. Ülkemizde yetiştirilen bazı turunçgil türleri ve bu türlerin Latince isimleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1 : Turunçgil Türlerinin Latince İsimleri

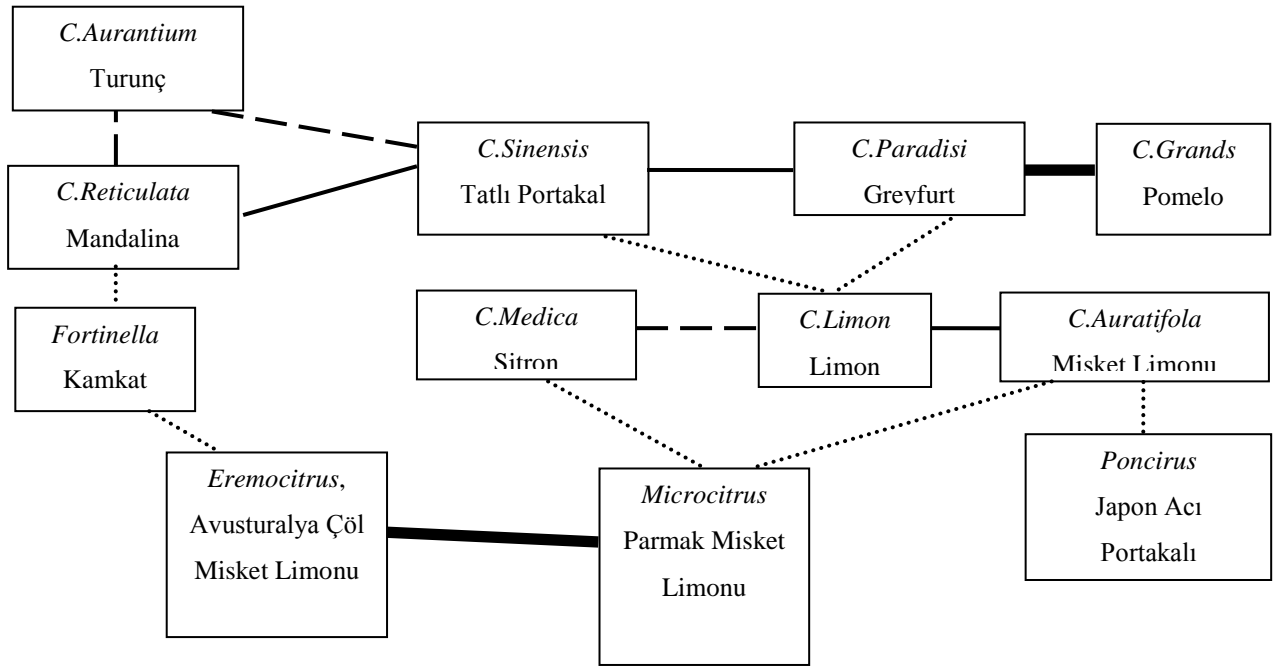
Turunç	<i>C. aurantium</i>
Bergamot	<i>C. bergamia</i>
Limon	<i>C. limon</i>
Mandalina	<i>C. reticulata</i>
Portakal	<i>C. sinensis</i>
Lime (Misket Limonu)	<i>C. aurantifolia</i>
Greyfurt	<i>C. paradisi</i>
Şadok (Pomelo)	<i>C. maxima</i>
Ağaç kavunu	<i>C. medica</i>
Kamkat	<i>C. fortunella</i>

Şekil 2.1.’de görüldüğü üzere bazı turunçgil türleri birbirlerinin akrabasıdır. Günümüzde türlerin daha dayanıklı olması yada hasat verimini artırılması gibi çeşitli istekler doğrultusunda bazı turunçgil türleri birbirleri arasında laboratuvar ortamında çaprazlanarak yada hibritlenerek üretilmekte ve bu konuda araştırmalara devam edilmektedir [5].



Şekil 2.1 : Turunçgil türleri arasındaki ilişkiler[6].

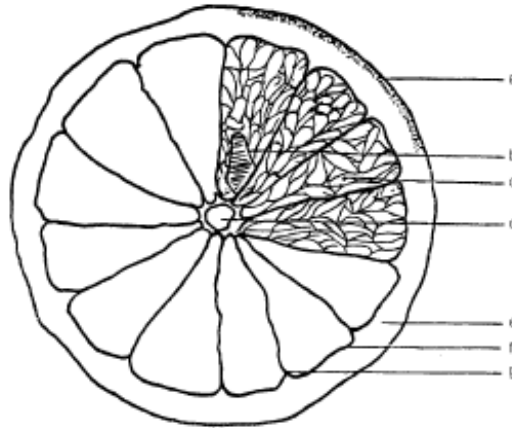
Turunçgil türleri için bilinen ilk sınıflandırma 17. yy'da yapılmıştır. Birbirleri ile akrabalıkları olan turunçgil türleri arasında kimyasal bileşim açısından ve uçucu yağ verimi açısından farklılıklar bulunur. En genel geçerli araştırma Swingle (1943), Barrett ve Rhodes'un (1976) yılında yaptığı sınıflandırmadır. Şekil 2.2'de bu çalışmalara göre akrabalık ilişkileri belirtmiştir [7].



..... Gruplararası ilişkili; - - - Zayıf ilişkili; — Orta seviyede ilişkili;
 — Yakın ilişkili

Şekil 2.2 : Turunç türleri arasındaki akrabalık ilişkileri

Bir turunçgil meyvesi genel olarak Şekil 2.3'de görülebileceği gibi farklı katmanlardan oluşmaktadır.



Şekil 2.3 : Turunçgil meyvesinin kesit alanı

- a) Yağ bezeleri içeren flavedo tabakası, b) Tohum, c) Meyve suyu keseleri,
 d) Merkezi eksen, e) Albedo, f) Segment, g) Segment membranı

Dıştan içe doğru; epiderma en dışta gözenekli bir yapıdır vaks ve kütikil içerir. Kloroplast yada kromoplast gibi pigmentlerce zengin olan epikarp yada flavedo bir çeşit parankima dokusudur. Yeşil, sarı yada turuncu renkli, aralarında yağ bezeleri bulunan bir yapıdır. Yağ bezelerinin büyüklüğü ortalama 10 ile 100 µm arasındadır. Yüksek basınç uygulayarak kabuk sıkıştırılır ve bir darbe etkisinde kalırsa kesecik içerisindeki yağ turgor basıncını yenerek hücre dışına çıkar. Albedo damarlı geniş hava odacıklarından oluşmuş beyaz renkli, farklı kalınlıklarda olabilen parankima dokusudur. Flavonoid meyve suyuna acılık veren bileşenlerce zengindir. Endocarp ise meyvenin yenilebilir kısmıdır. Çok ince duvarlarla çevrili segmentlerden oluşur. Bu segmentler meyvenin suyunu içerir. Segmentler çok ince kapiler membran ile çevrilidir. Bu membranlar merkez etrafında dağılmış albedo ile aynı bileşimdedir. Tohum merkez eksen etrafında endokarp içine gömülüdür. Merkez eksen ise albedodaki süngersi yapıdan oluşur [8].

2.2. UÇUCU YAĞLAR

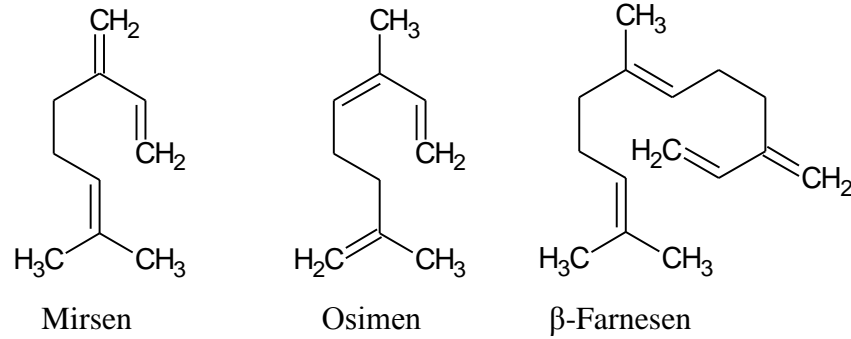
Uçucu yağ, bitkilerin yaprak, meyve, kabuk veya kök kısımlarından elde edilen, oda sıcaklığında sıvı halde olan genellikle renksiz veya açık sarı-turuncu renkli, uçucu, kuvvetli kokulu, doğal bir üründür. Güzel kokulu olmasından dolayı esans ya da uçucu yağ olarak da adlandırılmaktadır. Su ile karışmadıkları için yağ olarak tanımlansalar da aslında sabit yağlardan farklıdırlar.

Uçucu yağların içerisinde terpenler, az miktarda alkol, aldehit, ester, fenol, azot ve kükürt içeren bileşikler bulunur. Bazı terpenlerin oksitlenmesi ile meydana gelen oksijenli türevler koku, tat ve terapik özellikteki maddelerdir. Sudan hafif olan uçucu yağların kırılma indeksleri genellikle yüksek olup, optikçe aktif özelliktedirler. Işık ve oksijen etkisi ile reçineleştikleri için uzun süreli saklanacak ise koyu renkli şişelerde ağzı kapalı olarak soğukta saklanmalıdırlar [9].

2.2.1. Uçucu Yağ Bileşenleri

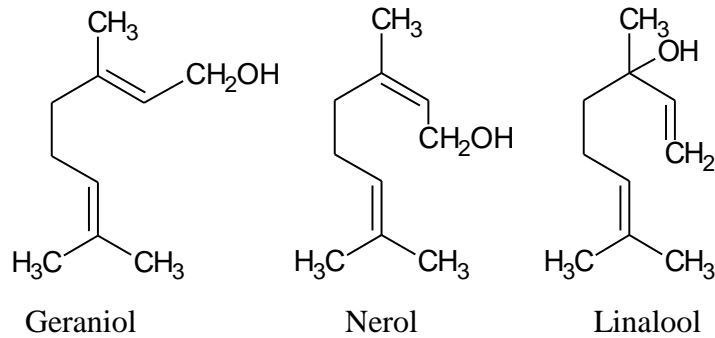
Uçucu yağların kimyasal yapılarının yaklaşık % 90'ı terpenlerden oluşur. Terpenler, izopren (2-Metil-1,3-butadien) oligomeri olarak tanımlanabilirler. Terpen terimi terebentinden (Turpentin) gelir. Terebentinin yağ olarak da bilinir. Bazı türde çam

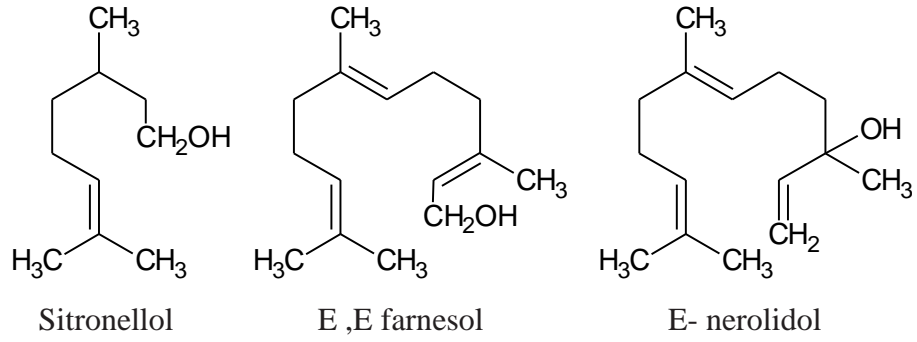
ağaçlarının kabukları kesilerek yada oyularak içerisinde sızan reçineler toplanır. Bu reçinelerin damıtılmasıyla terebentin uçucu yağı oluşur. Bu uçucu yağ renksiz ya da açık sarıdır ve çok keskin kokar. Terebentin yüksek miktarda pinen içerir. Terpenler İzopren C5 bileşimidir, doğada bulunmaz. Ama bunun 2, 3, 4... katları yani C10, C15, C20'ler doğada bulunurlar. C10 olanlar monoterpenler, C15 olanlar seskiterpenler, C20'ler diterpenler, C30'lar triterpenler, C40'larada tetra terpenler denir. Terpenler doymuş veya doymamış, düz zincirli veya halkalı hidrokarbon olabileceği gibi, alkol, aldehit veya keton grupları içerebilir [10]. Molekülünde sadece karbon ve hidrojen bulunan terpenler en çok çam türleri iğne yapraklılar, okaliptüs ve turunçgillerde bulunur. Şekil 2.4'de başlıca asiklik terpenleri görmekteyiz.



Şekil 2.4 : Bazı asiklik terpenler

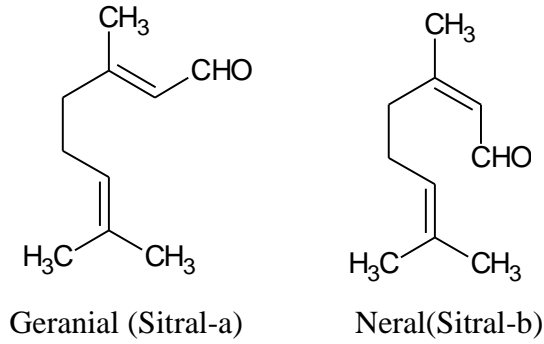
Asiklik terpenler (C10) ve seskiterpen (C15) hidrokarbonlar aroma bileşenlerinde bulunurlar. Doymun olmayan yapılarından dolayı kararsız bir yapı ve baskın kokuları vardır. Mirsen, osimen ve β-farnesen pek çok meyvenin uçucu yağında bulunur fakat parfümeride kullanımı sınırlıdır. Terpen alkollere örnekler Şekil 2.5'de verilmiştir. Asiklik terpen ve seskiterpen alkoller pek çok uçucu yağda bulunur. Bunlardan en önemlileri geraniol, nerol, linalooldur. Geraniol ve nerol birbirlerinin cis - trans izomerleridir





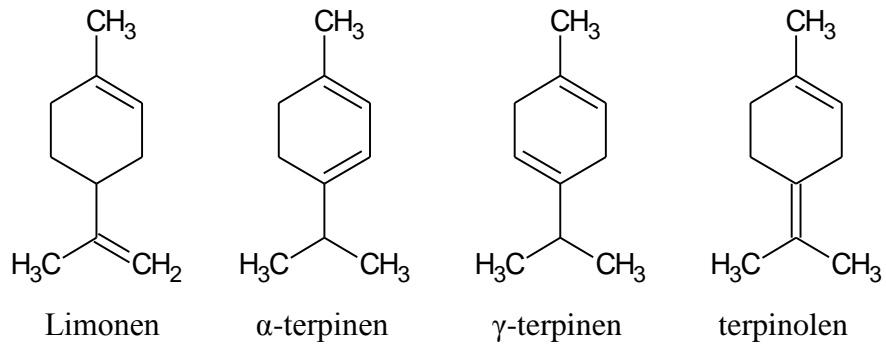
Şekil 2.5 : Bazı önemli terpen alkoller.

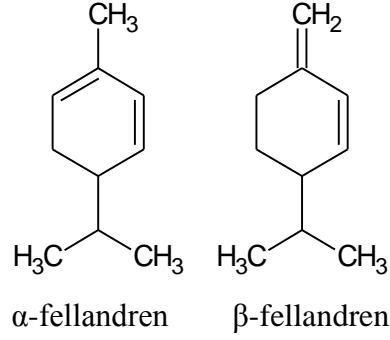
Asiklik terpen aldehitler arasında sitral ticari değeri olan bir maddedir. Doğada daima iki izomerinin karışımı olarak bulunur. Şekil 2.6’de bu yapıları görmekteyiz .



Şekil 2.6 : Sital izomerleri

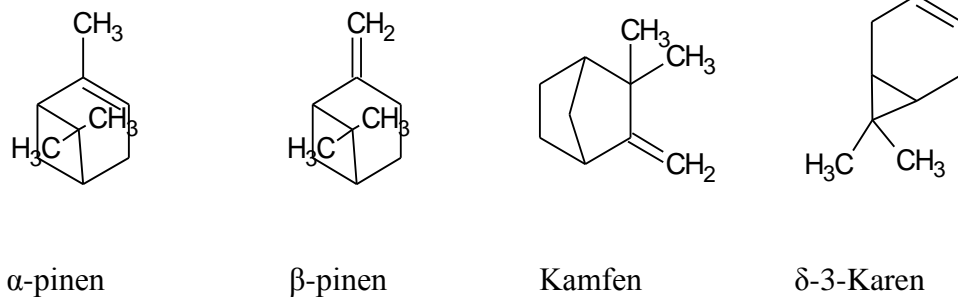
Siklik terpen hidrokarbonlar uçucu yağların önemli bir kısmını oluşturur. Bunlar başka bazı bileşenlerin sentezi için başlangıç maddesi olarak kullanılabilceği gibi kendi başlarına az miktarda koku ve aroma içerdiklerinden dolayı oda kokularına ilave edilir. Şekil 2.7.’ de önemli bazı önemli siklik terpenleri görmekteyiz.





Şekil 2.7 : Bazı önemli siklik terpenler

Bisiklik terpen hidrokarbonlarından pinenler endüstriyel anlamda çok önemlidir. Şekil 2.8'de görülen kamfen ve δ -3-karen yine aromalı maddelerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılır [11].



Şekil 2.8 : Bazı önemli bisiklik terpen hidrokarbonlar.

2.2.2. Turunçgil Yağları ve Aroma Bileşenleri

Turunçgil uçucu yağları gazlı içecekler, gıda boyası, oda spreyleri, parfüm, bitkisel çaylar, atık sularda antiseptik, antioksidan ve antikanserojen özelliği yüzünden tıp alanında da kullanılır [12,13]. Doğal, biyobozunabilir ve genellikle zehirsiz olan turunçgil uçucu yağları Amerikan Gıda ve İlaç dairesi (FDA) tarafından “genellikle güvenli” (GRAS) olarak sınıflandırmıştır. Turunçgil yağları bileşimindeki çeşitlilik sayesinde çok farklı sektörlerde kullanılabilir. Farklı tipteki turunç yağları ve aromaları, meyve suyu üretim prosesi esnasında yan ürün olarakda üretilebilir [14].

Turunçgil uçucu yağından bazı terpenlerin ayrılarak oksijenli bileşiklerin elde edilmesine ve yağın daha stabil hale getirilmesi işlemine deterpenizasyon denir. Deterpenizasyon işleminin yapılmasını en büyük sebebi uçucu yağ içerisindeki terpenlerin oksidasyona çok meyilli olmasıdır. Terpenler ısı ve ışık karşısında çok

kararsızlardır ve kolaylıkla bozunarak kötü koku oluşumuna neden olurlar. Deterpenizasyon işleminde SCFE, su-buharı destilasyonu, vakum destilasyonu, istim destilasyonu, adsorbsiyon ve ekstraksiyon yöntemleri kullanılabilir. Ancak bu işlemler sırasında uygulama sıcaklığına dikkat edilmeli ve ısıl bozunmalardan kaçınılmalıdır [15, 16].

Turunçgil uçucu yağlarını oluşturan bazı belli başlı bileşenler Tablo 2.2’de listelenmiştir. Bir monoterpen hidrokarbon olan d-limonen tüm turunçgil yağının ağırlıkça yaklaşık % 80-95’ini oluşturur. Oksijenli terpenler ise yağın yaklaşık % 5’i kadardır ve türlere ait spesifik aromaları sağlarlar. Bu bileşenlerin kokuları daha şiddetli ve daha hoştur. Yağın içerisinde çok az bulunsalar bile yağın karakteristik kokusunu değiştirirler.

Tablo 2.2 : Turunçgil Kabuk Yağlarındaki Başlıca Bileşenler [3].

Monoterpenler	Oksijenli Bileşenler	
α -pinen	Asitler	Aldehitler
β -pinen	asetik	asetaldehit
α -terpinen	kaprik	neral
γ -terpinen	kaprilik	n-dekanal
d-limonen	oktilik	geranial
mirsen	formik	oktanal
p-simen		
terpinolen	Alkoller	Esterler
sabinen	sitronellol	geranil asetat
kamfen	geraniol	neril asetat
	linalool	linalil asetat
Seskiterpenler	nonanol	metil-N-metil antranilat
bisabolen	oktanol	
kadinen	α -terpineol	
karyofillen	terpinen-4-ol	

Bu listedeki bileşenler farklı türdeki turunçgillerde değişik miktarlarda bulunabilir. Ayrıca turunçgilin yetiştirildiği bölge ve mevsimde bu bileşimlerin değişmesine sebep olur.

Turunçgil uçucu yağlarındaki oksijenli bileşenlerin çoğunluğu alkollerdir. Örneğin portakal yağındaki en belirgin aromatik alkol linalool ve oktanoldür. Kantitatif olarak, esterler turunçgil yağlarının küçük bir bölümünü oluştursa da karakteristik aromaya katkıları vardır. Karbonil bileşikleri de (aldehit ve ketonlar) turunçgil aromaları için önemlidir. Terpen aldehitler, neral ve geranial limon meyvesinin karakteristik aroma bileşenleridir. Bir seskiterpen keton olan nootkaton greyfurt suyunun ve uçucu yağının aromasındaki en önemli bileşendir [17].

2.2.2.1. Mandalina

Mandalinanın anavatanı kesin olmamakla birlikte Kuzeydoğu Hindistan veya Güneybatı Çin olarak bilinmektedir. Yazları sıcak ve kışları ılıman iklime sahip olan bölgelerde yetiştirilir. Türkiye’de portakaldan sonra en çok yetiştirilen turunçgil çeşidi olan mandalina Ege bölgesinin güneyinde ve Akdeniz bölgesinde yetiştirilir. Tez çalışmamızda kullanılan Klemantin mandalinasının Türkiye’de hasat dönemi Ekim ortalarında başlar ve Aralık ayında biter. Ülkemizde yaklaşık 800,000 adet Klemantin ağacı vardır ve ağaç başına 93 kg meyve hasat edilir. Yıllık toplam üretim 2006 yılında 75,000,000 kg’dır ve maddi değeri 26,632,326 \$’dır. Son yıllarda ise Türkiye, Klemantin mandalinası üretimi artış göstererek 2008 yılında 301,319,000 kg mandalina ihraç edilmiştir [18, 19].

Klemantin mandalinası (*Citrus clementina Hort. x Tan.*) yirminci yüzyılın başında, Havana mandalinası ile turuncun çaprazlanması sonucu Clement Rodier tarafından bulunmuştur. Klemantin parlak turuncu renkli, tatlı, sulu, asitliği düşük, kolayca soyulan, hoş kokulu ve çekirdeksiz bir mandalina çeşididir. Klemantin erken hasat edilen ve çok tercih edilen çeşitlerden biridir. Son yıllarda Fas ve İspanya’da üretiminin artması Klemantini Akdeniz bölgesinin en popüler mandalina çeşidi haline getirmiştir. Avrupa’da Klemantin mandalinası sezonu Kasım ve Aralık olarak iki aylık dönemler halindedir [20].

Mandalina kabuk yağının ana bileşeni terpen hidrokarbonlardır. Ancak Akdeniz bölgesinde yetişen mandalinaların belirgin noktalarını metil N-metil-antranilat(% 0.85) ve timol (% 0.08) oluşturur. Meyvenin olgunlaşması sırasında d-limonenin kütlece oranı % 20 den % 87'ye çıkarken, linaloolun kütlece oranı % 62'den % 4'e kadar düşüş gösterebilir. Oksijenli terpenlerin miktarı da mevsim boyunca azalır. Timol sadece mandalina yağında bulunan bir bileşendir. Bu bileşenin kütlece oranı % 3.4'den % 0.2'ye düşer. Terpen hidrokarbonların miktarı ise meyve olgunlaştıkça artar. Örneğin mirsenin mandalina yağındaki miktarı % 0.4'den % 1.4'e çıkar [20].

Son yıllarda uçucu yağ elde etme yöntemlerinden biri olan soğuk sıkma yöntemi ile mandalina kabuklarından uçucu yağ eldesi ve analizi konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır [21-35].

İtalyan Klemantin kabuk yağı uçucu bileşenleri ile ilgili yapılan ilk çalışma Calvarano ve diğ. [36] tarafından ticari klemantin yağı ile gaz kromatografisi (GC) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, başlıca bileşen limonen (% 83.03) olmak üzere 17 bileşen tanımlanmıştır.

Endüstriyel Klemantin yağı bileşimi ile ilgili yapılan çalışmalar Dugo ve diğ. tarafından yapılan çalışmalarla sınırlı olmasına karşın [37] laboratuvarlarda elde edilen mandalina yağları ile ilgili farklı coğrafik bölgelerde birçok çalışma yapılmıştır (Cezayir [38], Uruguay [39], Çin [40], Japonya [41], İran [42], Fransa [43], İspanya [44, 45], İtalya [46-49]). Fakat bu çalışmaların sadece bazılarında [38, 39, 43, 44, 45, 47] klemantinle ilgili yeterli bilgi bulunmaktadır. Ruberto ve diğ., Sicilya'da (İtalya) yetiştirilen Klemantin mandalinaları ve hibritlerinin yağ bileşenlerini laboratuvar ortamında distilasyon ile elde edilen uçucu yağlardan incelemiştir [50-55]. Chishlom diğ. [56], Buettner ve diğ. [44] Klemantin kabuk yağı koku aktif bileşenlerini İspanya'da yetişen meyvelerden elde ederek rapor etmişlerdir. Ayrıca Choi, [57] Kore Satsuma mandalina yağının koku karakteristiklerini rapor etmiştir.

Bu çalışmalar içerisinde farklı mandalina türlerinin uçucu yağ bileşimlerini incelemek için yapılan en geniş kapsamlı çalışma Fanciullino ve grubunun [33] 2006 yılında

yaptıkları çalışmadır. Bu çalışmada araştırmacılar Fransa'da yetiştirilen 35 ayrı mandalina türüne ait yaprak ve kabuklarında elde edilen uçucu yağların bileşenlerini incelemişlerdir. Toplanan mandalinalar el ile sıkılarak kabuk yağları elde edilmiş ve ardından 10 dakika boyunca 15000 devir/dak'da santrifüj edilerek uçucu yağın sulu fazdan ayrılması sağlanmıştır. Elde edilen yağ örnekleri 6 °C saklanmıştır. Yapraklar ise 3 saat boyunca clevenger aparatıyla su destilasyonuna maruz bırakılarak uçucu yağlarının alınmış numunelerin bozunmaması amacıyla da yapraklar işlemlerden önce en fazla 1 gün saklanmıştır. Ardından örnekler GC, GC-MS ve C-NMR ile analiz edilerek şu sonuçlara varılmıştır. Mandalina kabuklarından elde edilen uçucu yağda 29 ayrı bileşen belirlenmiştir. Bu bileşenlerin içerisinde ortak olarak bulunan ana bileşen %62.5'den %95.7'ye değişen oranlarla limonendir. Diğer bileşenleri miktarlar örnekten örneğe farklılıklar göstermiştir. Yaprak yağlarında ise 37 ayrı bileşene rastlanmış ve bunların içerisinde baskın olarak sabinen (%56.5'e kadar), γ -terpinene (%63.1'e kadar), ve N-metilantranilat (%72.6'ya kadar) saptanmıştır.

Türkiyede yapılan çalışmalarda Elmacı ve Altuğ [58] Ege bölgesinde yetişen 3 mandalina türünün Satsuma(*Citrus unshi*), Bodrum (*Citrus deliciosa*) ve Klemantin (*Citrus reticulata*) aroma karakteristiğini ve depolanması sırasındaki değişimlerini incelemek üzere mandalina uçucu yağların GC-MS analizi uygulamıştır. Her örnekte başlıca aroma bileşeni olarak limonen ardından γ -terpinen, α -pinen, β -pinen ve α -terpinolen bulunmuştur. Bu uçucular Satsuma mandalinasında toplam uçucu yağın %94.5' ini, Bodrum mandalinasının %97.78'ini ve Klemantin mandalinasının %94.66'sını oluşturur. Limonen ve mirsenin en fazla Satsuma türü mandalında bulunduğu tespit edilmiştir. Bodrum mandalinası γ -terpinen, α -pinen, β -pinen ve α -terpinolen maddelerini diğer türlere göre daha fazla barındırırken p-simen Klemantin mandalinasında diğer türlere göre daha fazla bulunmaktadır. Ayrıca +5 °C'de her üç haftada bir analiz edilen numuneler üzerinde yapılan denemeler göstermiştir ki saklama sırasında tüm mandalina türlerinin limonen yüzdesinde artarken γ -terpinen, mirsen ve α -terpinolen miktarlarında ise düşüş belirlenmiştir.

Adana ilinin Seyhan bölgesinden toplanılan portakallardan ve mandalinalardan Çoban [59] tarafından yapılan çalışmada öncelikle numunelere 3 saat boyunca su destilasyonu uygulamış ardından sırayla 100 °C, 125 °C, 150 °C'de 60 bar basınç altında sub kritik su

ekstraksiyonu(SbKS) uygulanmıştır. SbKS'de süper ısıtılmış su olarak 100 °C -374 °C arasındaki bir sıcaklıkta akışkan oluşturmak üzere seçilen bir basınçta çalışılır. Denemeler sonucunda mandalina kabukları için su buharı destilasyonu ile 31 bileşen SbKS ile 33 bileşen bulunmuştur. Sırasıyla bulunan limonen oranları % 71.9 ve % 88.6'dır. Mandalina yaprakları için su buharı destilasyonu ve SbKS ile 55 bileşen bulunmuştur. Mandalina yaprağının temel bileşeni kabuğun aksine %20.3 ile linalool olarak tespit edilmiştir

2.2.2.2. Portakal

Anavatanı Çin olan portakal ülkemizde en çok üretilen ve tüketilen turuncgil türüdür. Ülkemiz dünya portakal üretimi sıralamasında %2.5'luk pay ile onuncu sıradadır. Portakal hasatı kasım ayı başından mayısın ikinci haftasına kadar sürer. Ülkemizde yetiştirilen portakal türleri Washington Navel, Washington Navelina, Taracco, Moro (Kan Portakalı), Shamoti (Yafa Portakalı), Hamlin, Alanya Dilimli Finike yerlisidir. Bunların içerisinde Kozan ve Alanya yerlisi, Valencia türleri meyve suyu sanayisi için en önemli türlerdir [60].

Portakal kabuğu uçucu yağları ile ilgili yapılan çalışmalar 1960'lı yıllara dayanır. Bu çalışmalarda soğuk sıkma yöntemi ile elde edilen kabuk uçucu yağlarının bileşenleri gaz kromatografisi (GC), İnfrared spektroskopisi (IR) gibi yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılmıştır [61-63]. Ancak daha sonra gelişen GC-MS teknolojisi ile bu konuda daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir [65].

Portakal kabuk yağlarında ana bileşeni d-limonendir (% 90). Oksijenli bileşenler arasında miktarı en fazla olan linalool'un meyve olgunlaşması ile konsantrasyonu düşer. Limonen miktarı ise linalool'un tersine artar. Ana aldehit bileşenleri oktanal, dekanal, dodekanal gibi karbon sayısı fazla doymuş alifatik bileşiklerdir. Oktanal ve beraberinde toplam aldehit konsantrasyonu meyvenin olgunlaşmasıyla artar fakat aşırı olgunlaşmayla düşmeye başlar. Doymuş alifatik aldehitlerin tatlı ve keskin bir yağ kokusu vardır. Neral ve geranial portakal yağındaki az bulunan bileşenlerdir. α ve β doymamış aldehitler ve α -sinensal'ın yağın koku karakteristiğine katkısı önemlidir. Çünkü portakal yağına tatlı ve keskin bir aroma verir ve soğuk sıkma yöntemi ile

üretilen yağlarda bulunurlar. Piperitenon ve 6-metil-5-hepten-2-on da portakal yağında bulunan keton bileşiklerine örnektir [20].

Adana ilinin Seyhan bölgesinden toplanılan portakallardan Çoban 2009 yılında yapılan çalışmada öncelikle numunelere 3 saat boyunca su destilasyonu uygulamış ardından sırayla 100 °C, 125 °C, 150 °C'de 60 bar basınç altında sub kritik su ekstraksiyonu(SbKS) uygulanmıştır. SbKS'de süper ısıtılmış su olarak 100 °C -374 °C arasındaki bir sıcaklıkta akışkan oluşturmak üzere seçilen bir basınçta çalışılır. Denemeler sonucunda Portakal kabuğu için su buharı destilasyonu ile 35 bileşen SbKS ile hazırlanan uçucu yağda 54 bileşene rastlanmıştır. Limonen oranları sırasıyla % 4.2 ve % 69.7 dir. Portakal yaprakları için su buharı destilasyonu ve SbKS ile hazırlanan uçucu yağda 71 bileşene rastlanmıştır. Limonen oranları sırasıyla % 36.7 ve % 37.5 dir [59].

Çin'de yapılan bir çalışmada Jinsen tatlı portakalının(*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) aroma aktif bileşenleri meyve suyunda ve kabuk yağında incelenmiş, meyve suyunda 49 kabuk uçucu yağında ise 32 bileşen araştırmacılar tarafından tespit edilmiştir. Bu çalışmada uçucu yağ soğuk sıkma yöntemi ile elde edilmiş ve bileşenlerinin tespit edilmesi için GC-MS ve Gaz kromatografisi-olfaktometri (GC-O) analiz yöntemlerinden faydalanılmıştır. Bu çalışmada meyve suyunun aroma bileşenlerinin kabuk yağına göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Hem meyve suyu hem de kabuk yağında aromatik nota bileşenleri olarak etil bütanoat, β -mirsen, oktanal, linalool, α -pinen ve dekanal bulunmuştur. Kabuk yağında temel bileşen olarak % 90.11 limonen bulunmuş, meyve suyunda da aynı şekilde % 77.8 limonen bulunmuştur. Kabuk yağında miktarı fazla olan diğer bir bileşen β -mirsen (% 1.88) bunu γ -terpinen (% 1.21) izlemiştir. Diğer bir önemli bileşen olan linalool miktarı ise % 0.92 olarak bulunmuştur [65].

Hindistan'da yapılan bir çalışmada araştırmacılar SD ile elde ettikleri portakal kabuğu uçucu yağının bazı bileşenlerini ve bu yağın antifungal özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sırasında bölgeden temin edilen portakal kabukları 5 saat boyunca Clevenger tipi bir SD cihazı ile destillenerek uçucu yağı elde edilmiş ve GC-MS ile analizi

gerçekleştirilmiştir. Analizde belli başlı on bileşen miktarı incelenmiştir. Sonuç olarak kabuk yağında % 0.9 α - pinen, % 0.6 β -pinen, %4.1 mirsen, %84.2 limonen, %4.4 linalool, %0.5 sitral, %0.8 α -terpineol, % 1.3 terpinolen, %1.9 sitronellal, %1.3 geraniol bulunmuştur [66].

Cezayir’de Clevenger aparatı ile birleştirilen bir mikrodalga ekstraksiyonu (ME) sistemi ile ekstraksiyon süresini kısaltıp daha iyi ürün elde etmeyi hedefleyen bir araştırmacı grubu portakal kabuğu uçucu yağlarını elde edip bileşimini incelemiştir [67]. Bu çalışmanın sonucunda geleneksel Klevenger aparatı ile üç saatte gerçekleşen ekstraksiyon ME ile yarım saatte gerçekleşmiştir. Elde edilen ürünlerin GC-MS analizlerinde toplam 38 bileşen tespit edilmiştir. Ekstraksiyon verimliliği açısından ME (%0.42), su destilasyonuna (%0.39) göre daha başarılıdır. ME ekstratının %85.7’si monoterpen hidrokarbonlar olup, bunun ise %76.7’si limonendir. Oksijenli bileşenlerin fraksiyonu %11.7 bulunmuş bunun ise %3.1’inin linalool olduğu tespit edilmiştir. SD ekstratının % 89.8’i monoterpen hidrokarbonlar olup, bunun ise %78.5’i limonen’dir. Oksijenli bileşen fraksiyonu %7.9 bulunmuş olup bunun ise %2’sinin linalool olduğu tespit edilmiştir.

1999 yılında B. Mira ve ark [4] tarafından yapılan bir çalışmada araştırmacılar SCFE yöntemi ile İspanya portakal kabuğundan uçucu yağ elde edilmesi sırasında proses şartlarının değişiminin etkisini incelemiştir. Bunun için çalışma sıcaklıkları 20 °C, 35 °C, 40 °C ve 50 °C olarak ayarlanmış, çalışma basıncı olarak da 80 bar, 90 bar, 100 bar, 110 bar, 150 bar, 280 bar seçilmiştir. Bu çalışma sonucunda uçucu yağ içerisindeki oksijenli bileşenlerin terpenlere oranının basınç artışıyla azaldığını ancak belli bir noktadan sonra yükseldiğini gözlemlemiştir. Aynı davranış % limonen oranı içinde geçerlidir. Ancak % linalool için bu durumun tam tersi söz konusudur. Yapılan parçacık büyüklüğü çalışmasında üç farklı parçacık büyüklüğü denenmiştir bunlar 0.1-1mm, 1-2 mm, 2-5 mm’dir. En yüksek oksijenli bileşen/terpen oranını 2-5 mm parçacık büyüklüğü ile elde etmişlerdir. Çalışma sonucunda % limonen oranının parçacık büyüklüğü artışıyla düşüş gösterdiği ancak % linalool oranının parçacık büyüklüğü artışıyla arttığı gözlemlenmiştir.

Benelli ve diğ. [68] Brezilya'da yetişen portakalların kabuk posalarından biyoaktif madde elde edilmesi için farklı yöntemler denemişlerdir. Başlıca SCFE olmak üzere, Soxhlet ekstraksiyonu, ultrasound ekstraksiyonu, SD yöntemlerini hem çözücüsüz hem de çeşitli çözücüler varlığında incelemiştir. En yüksek verimi (g çözünen madde / 100 g ham madde) Soxhlet ekstraksiyonunda (% 39,7) ortamda çözücü olarak su varlığında elde etmişlerdir. SCFE için ise 40 °C ve 50 °C sıcaklık 100 bar, 150 bar, 200 bar, 250 bar ve 300 bar basınç, yardımcı solvent olarak ise % 2, %5, %8 oranında etanol ile çalışmışlardır. En yüksek verimi 50 °C-250 bar CO₂+%8 etanol varlığında (%3) elde etmişlerdir.

Sargenti ve Lancas'da [69] Brezilya'da yaptıkları çalışmada geleneksel ekstraksiyon yöntemleri ile SCFE'yi kıyaslamak için tatlı portakal ve mandalina hibriti olan Tangor murcote (Blanco) X *Citrus sinensis* (Osbeck) kabukları ile çalışmışlardır. Taze kabuklar ile istim destilasyonu, Soxhlet ekstraksiyonu, ultrasonik dalga ve SCFE gerçekleştirmişlerdir. Basınç 90 atm ve 60 °C-75 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen ekstraksiyonda %10 oranında yardımcı çözücü olarak hekzan, etil eter ve aseton karbondioksit ile beraber kullanılmıştır. Sonuç olarak süperkritik akışkan ekstraksiyonu istim destilasyonuna göre daha yüksek ekstraksiyon verimi sonuçları verirken, Soxhlet ve ultrasonik dalga kadar yüksek ekstraksiyon verimine ulaşamamıştır.

2.2.2.3. Limon

Anavatanı hindistan olan limon ülkemizde en çok Akdeniz bölgesinde yetiştirilir. Soğuk hava koşullarına karşı dayanıksız olan limonun hasat dönemi Ekim ayından Mart ayına kadar sürer.

Limon kabuk yağında bulunan başlıca bileşenler; d-limonen, γ -terpinen, terpinolen, neral ve geranialdir. Limon yağı miktarı kabuk rengine göre farklılık gösterir. Sarı limon meyvesindeki uçucu yağ miktarı ve bileşen sayısı yeşil limon meyvesine göre daha fazladır. Portakal, mandalina, greyfurt yağına kıyasla limon yağı daha az monoterpen içerir. Limon uçucu yağı içerisindeki başlıca seskiterpenler; α -bergamoten, β -bisabolen ve karyofillendir.

Limon yağındaki oksijenli bileşenlerin içeriği portakal, mandalina ve greylort yağlarındakinden farklıdır. Sitral başlıca aldehittir, iki izomeri olan geranial % 75 ve neral % 25 oranında sitral içeriğini oluşturur. Portakal ve greylort yağlarında limon yağının tersine nonanol, oktanol veya dekanalden daha yüksek miktarlarda bulunur. Limon yağının alkol ve ester fraksiyonlarının bileşimleri değişkendir.

Limon uçucu yağları yüksek kaliteli, yaklaşık % 2 civarında sitral içeren fakat bileşen açısından zengin, özellikle de kaynama noktası yüksek bileşenler olan geraniol, geranil asetat, neril asetat ve bergamoten içeren yağlardır. Orta kalitedeki bir limon yağında sitral miktarı fazladır. Düşük kaliteli yağlarda ise yüksek kaynama noktalı bileşenler az miktardadır. Limon yağları iklimsel ve yöresel değişikliklerden etkilenirler. Limon yağları ekstraksiyon sonrası hemen bazı değişikliklere uğrayabilir. Bir miktar aldehit ve ester kaybı, terpenlerin bazılarının oksitlenmesi ve izomerizasyonu ile meydana gelebilir [20].

Kırbaşlar ve diğ. 2006 yılında yapmış oldukları bir çalışmada soğuk sıkma yöntemi ile elde edilen limon kabuğu uçucu yağını analiz ederek bileşenlerini belirlemişlerdir. Limon kabuk yağında 42 adet bileşen tespit edilmiştir. Yağ bileşiminin %61.8'ini limonen, % 10.6'sını γ -terpinen, % 8.1'inin β -pinen'den oluştuğu bulunmuştur. Yağın toplam aldehit konsantrasyonunun %83'ünü oluşturan sitral konsantrasyonu ise %2.4 olarak bulunmuştur [70].

Brezilya'da yapılan bir çalışmada Misket limonu kabuklarından SCFE ve SD ile uçucu yağ elde edilmiş ve 20 bileşenin analizi yapılarak iki üretim yöntemi karşılaştırılmıştır. Clevenger aparatı kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyonda ekstraksiyon süresi 1-8 saat arasında gerçekleştirilmiştir. Sitral bileşiği zenginliği açısından optimum ekstraksiyon süresi 3 saat bulunmuştur. SCFE çalışmaları 40-50-60 °C'de 90-100-110 bar basınçlarında gerçekleştirilmiştir. Yine sitral bileşimi zenginliği açısından optimum ekstraksiyon şartı olarak 60 °C ve 100 bar belirlenmiştir. Su destilasyonu yöntemi ile elde edilen uçucu yağda sitral bileşimi %11.1 iken SCFE yöntemi ile elde edilen yağın sitral bileşimi %1.8 gibi çok düşük bir miktar bulunmuştur [71].

İtalya’da yapılan bir çalışmada araştırmacılar geleneksel yöntemlerle yetiştirilen limon ağaçlarından elde edilen endüstriyel uçucu yağlarını pestisitler ile yetiştirilen ağaçlardan elde edilenlere kıyaslanmışlardır. Toplamda 65 bileşen tanımlanmıştır. Geleneksel yetiştiricilik ile üretilen limonlardan elde edilen kabuk uçucu yağında % 69.67 limonen, % 0.11 linalool, %0.84 neral, %1.43 geranial tespit edilmiştir. Geleneksel yöntemlerle yetiştirilen ağaçlardan elde edilen meyve kabuk uçucu yağlarındaki terpen oranı pestisitlere oranla daha yüksek bulunmuş ve aldehit bileşenlerinin oranı daha düşük bulunmuştur [72]. Benzer bir çalışmada SD ile üretilen uçucu yağlarda uygulanmış ve benzer bulgulara rastlanmıştır [73].

2.2.2.4. Greyfurt

Ülkemizde Altıntop olarak da bilinen greyfurtun yetiştiriciliği diğer narenciye türleri kadar yaygın değildir. Amerika ve Çin dünyanın en büyük greyfurt üreticileridir. Ancak Çin ürettiği greyfurtun neredeyse tamamını tüketir. Türkiye % 3,2’lik pay ile bu sıralamada yedincidir [74].

Greyfurt kabuk yağları monoterpen fraksiyonunca zengindir. Ana bileşeni, d-limonendir. Yağ miktarı meyve olgunlaşmasıyla değişir. Bazı cins greyfurtlarda meyve olgunlaşmasıyla yağ miktarında azalma gözlemlenir. Sadece olgunlaşmış meyvenin yağı koku açısından tatmin edici özelliktedir. Greyfurt yağlarında optimal kaliteye yağın en az 6 ay 10-15 °C’de bekletilmesi ile ulaşılır.

Yağdaki toplam karbonil bileşenleri (oktanal, nonanal, dekanal) greyfurtların hasatıyla beraber artmaya başlar. Ayrıca greyfurtların yağ bileşimi rengine göre de değişir. Örneğin bazı ülkelerde yetişen beyaz greyfurtlar kırmızılara kıyasla daha yüksek oranda aldehit içeriğine sahiptirler. Ayrıca beyaz greyfurtlarda, dekanal içeriği oktanal içeriğinin 1.1-1.4 katı fazlayken kırmızı greyfurtlarda bu durumun tam tersi söz konusudur.

Bir seskiterpen olan nootkaton, greyfurt meyvesine karakteristik aromasını veren bileşendir ve portakaldaki başlıca seskiterpen olan valensen ile aynı iskeleti taşırlar.

Nutkaton havada, meyve suyu asidinde ve havasız ortamlarda yüksek sıcaklıklarda stabildir. Greyfurt yağındaki nutkaton içeriğinde meyvenin olgunlaşmasıyla artış gözlemlenmiştir. Genelde greylfurt yağının yüksek aldehit miktarı içermesi tercih edilir [20].

Greyfurt uçucu yağları ile ilgili yapılan çalışmalar diğler narenciye türleri kadar çok değildir. Kırbaşlar ve diğ. tarafından 2006 yılında yapılan çalışmada greylfurt ve limon kabuk yağları soğuk sıkma yöntemi ile elde edilerek incelenmiştir. Bu çalışma sonucu greylfurt kabuk yağında 27 bileşen tespit edilmiştir. Bu bileşenlerin % 92.5'i monoterpen hidrokarbonlardır. % 92.5 limonen ve % 2.6 mirsen uçucu yağ için önemli olan iki ana bileşendir. Bu çalışmanın sonucunda greylfurt kabuk yağının limon kabuk yağına oranla daha az seskiterpen hidrokarbon, aldehit, alkol ve ester içerdiiği tespit edilmiştir [70].

Greyfurtlar ile yapılan süperkritik akışkan ekstraksiyonu çalışmaları uçucu yağ elde edilmesinden ziyade bazı önemli flavanoidlerin elde edilmesi amacıyla meyve çekirdekleri ile gerçekleştirilmiştir. Limonin, limonin-17-β-d-glukopyranosid (LG) ve naringin maddeleri süperkritik akışkan ekstraksiyonu yöntemi ile elde edilmiştir. Limoninin en yüksek verim değerine (6.3 mg/g çekirdek) 48.3 MPa basınç ve 50 °C sıcaklık 60 dk ekstraksiyon süresi ile ulaşılmıştır. LG (0.62 mg/g tohum) için 41.4 MPa basınç, 60 °C sıcaklık, 30% ethanol yardımcı solventi ile 40 dakikalık ekstraksiyon sonucunda ulaşılmıştır. Naringin için ise (0.2 mg/g çekirdek) 41.4 MPa basınç, 50 °C sıcaklık, 20% ethanol yardımcı solventi varlığında 40 dk'da en yüksek verim elde edilmiştir [75].

Buna benzer bir çalışma naringin eldesi için greylfurt kabukları üzerinde denemiştir. Bu çalışmada en yüksek naringin verimi olan 14.4 g/kg'a 15% etanol yardımcı çözücü varlığında taze kabuklar ile 95 bar ve 58.6°C. proses şartlarında ulaşılmıştır. Bu oran geleneksel yöntemler olan maserasyon, Soxhlet metotlarına göre daha yüksek sonuçlar vermiştir. Ekstraksiyon süresinin kısa oluşu ve daha az solvent harcanması sebebiyle avantajlı bir yöntem olduğu gözlemlenmiştir [76].

Greyfurt uçucu yağları bileşimlerini incelemek için yapılan bir başka çalışmada Kenya'da yetişen redblush greyfurdu ve pomelo ile gerçekleştirilmiştir. Greyfurt uçucu yağı içerisinde toplam 67 bileşen tanımlanmıştır. Bunların %93.3'ü monoterpen hidrokarbonlardır. Limonen % 91.1 oranında uçucu yağda bulunurken α -terpinen %1.3 ve α -pinen % 0.5 oranında bulunmuştur. Seskiterpen hidrokarbonlar yağın içerisinde % 0,4 oranında bulunurken yağın belirgin notalarını oluşturan bileşenler β -karyofillen, α -kubeben, (E,E)- α -farnesen'dir. Oksijenli bileşenler % 4.2 oranındadır. Karbonil bileşikleri % 2, alkoller % 1.4 ve esterler ise % 0.7 oranında bulunmuştur [77].

2.2.2.5. Bergamut.

Bergamut ağacı meyvesinin kabuklarından uçucu yağı elde etmek için yetiştirilir ve bu yağ parfümeri, kozmetik sanayisi için en değerli yağlardan biridir. Ayrıca anti mikrobiyal, anti inflmatuar etkileri nedeniyle tedavi edici ve son yıllarda aromaterapi amaçlı kullanılmaktadır [79]. Bergamut meyvesi diğer turunçgil türleri gibi yenilemez çünkü tadı acıdır. Türkiyede yetişen bergamut meyvesi kabuk ve yapraklarından elde edilen uçucu yağlarla ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır [79-81].

İtalya'da yapılan bir çalışmada araştırmacılar SCFE yöntemi ile bergamut uçucu yağlarını 3 farklı çalışma şartında ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Çalışma şartı olarak 80-90-100 bar ve 40-50-60°C seçilmiştir. Deney süresince CO₂ in yoğunluğu sabit tutulmaya çalışılmıştır (282-288 g/dm³). Ekstraksiyon hem kuru hemde yaş meyve kabukları üzerinde denenmiş, sonuç olarak uçucu yağ bileşenlerinde linalool'un linalil asetata oranı incelendiğinde en yüksek orana yaş kabuk örneğinde, 100 bar 60 °C deney şartlarında ve 3.82 kg CO₂ harcandığında ulaşılmış ve toplam yağ bileşenlerine oranla bu oranın %0.317 olduğu bulunmuştur. Toplamda 41 bileşen tespit edilmiştir [82].

İtalya'da yapılan bir başka çalışmada bergamut meyvesi kabuklarından soğuk sıkma yöntemi ile elde edilen uçucu yağ bileşimi incelenmiş toplam 64 bileşen tespit edilmiş %42.44 limonen ve % 9.98 linalool tespit edilmiştir [83].

2.3. UÇUCU YAĞ ELDE ETME YÖNTEMLERİ

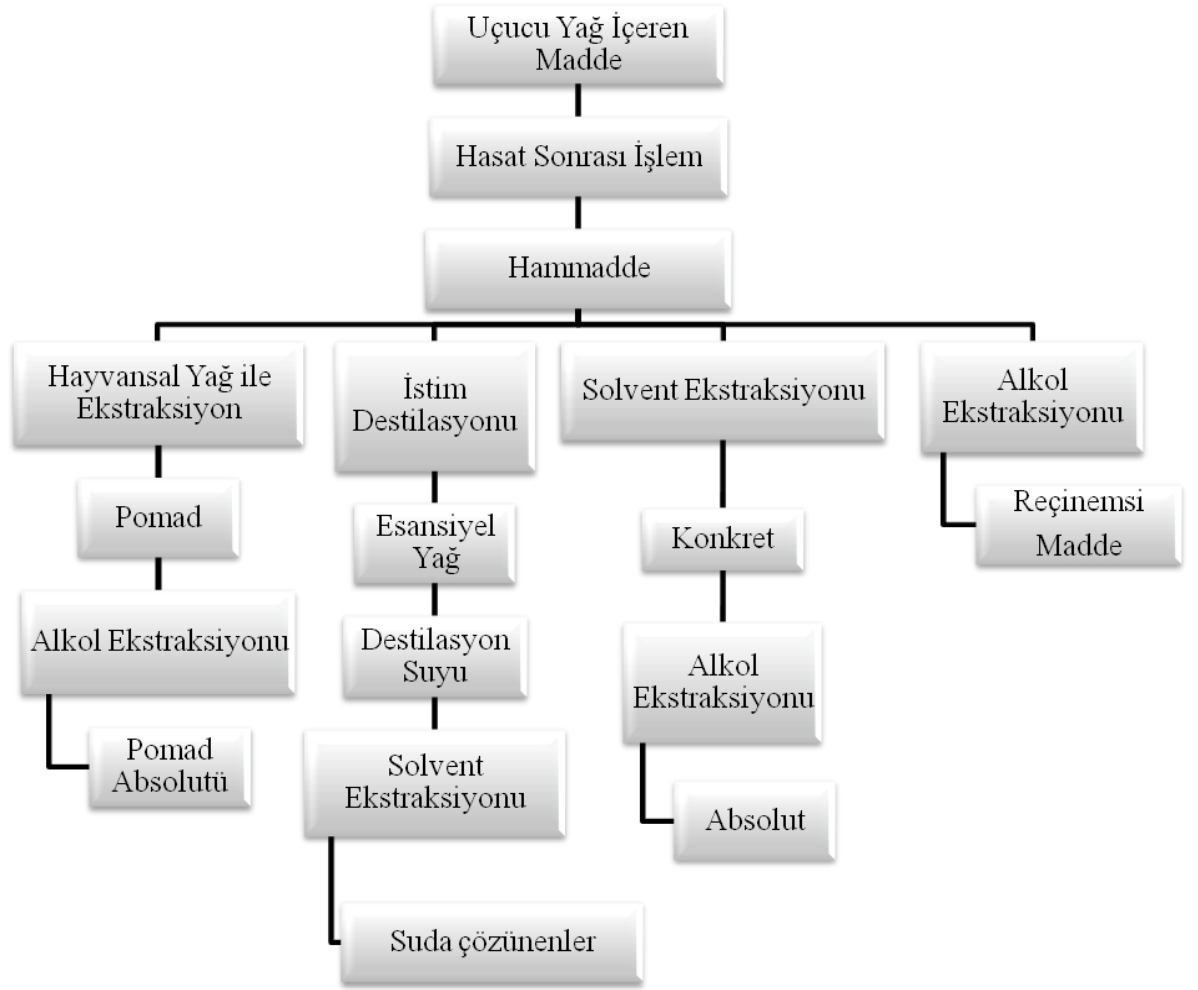
Bitkilerin kök, gövde, yaprak ve meyvelerinden uçucu yağ elde etmek için farklı yöntemler kullanılır. Bu yöntemlerden en uygununu seçmek için öncelikle dikkat

edilmesi gereken en önemli konu seçilecek yöntemin yağın bileşimini etkileyip etkilemeyeceğidir. İşlenecek bitkinin uçucu yağ bulunduran kısmına göre (örneğin çiçek yada kök) farklı yöntemler tercih edilebilir. Her durumda uçucu yağ bileşenleri ısı kararlılıkları düşük ve kolay oksitlenebilen maddeler olduğundan saklama ve üretim koşulları dikkatle seçilmelidir. Bitkilerin farklı kısımlarından elde edilen uçucu yağlara örnekler şu şekilde sıralanabilir.

- Çiçeklerden; Gül, yasemin, menekşe, portakal çiçeği yağları.
- Yapraklardan; Biberiye, defne, fesleğen yağları.
- Meyve kabuklarından; Portakal, limon, mandalina yağları.
- Tohumlardan; Anason, havuç yağları.
- Gövdelerden; Tarçın, çam, styrax (Sığıla ağacından), zambak yağları [84].

Çalışmamızın ana maddesi olan turunçgillerin yapraklarından, kabuklarından ve çiçeklerinden uçucu yağ elde edilebilir.

Uçucu yağ elde edilmesi için 1300'lü yılların başında İspanya ve Fransa'da destilasyon metodu geliştirilmiş, 1550'li yıllara gelindiğinde farmakoloji gibi farklı dalların ihtiyacına cevap verebilmek amacıyla, yeni teknikler uygulanmaya başlanmıştır [85]. Şekil 2.9'da Uçucu yağ içeren bir maddeden, hasat edildikten sonra geleneksel yöntemlerle elde edilen uçucu maddeleri ve türevlerini görmekteyiz [86].



Şekil 2.9 : Geleneksel yöntemlerle elde edilen uçucu maddeler ve türevleri.

Hayvansal yağ ile ekstraksiyon yöntemleri Maserasyon ve Enfloraj'dır. Genellikle her iki yöntemde çiçeklerden uçucu yağ elde etmek için uygulanır. Özellikle toplandıktan sonrada bir süreliğine fizyolojik aktivitelerine devam eden yada su buharı yada istim destilasyonu gibi yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğrayan çiçeklerden uçucu yağ elde etmek için iyi yöntemlerdir. Enfloraj oda sıcaklığında çiçeklerin hayvansal yağ ile işlem görmesi ve ardından soğuk alkol ile muamele edilerek (alkol ekstraksiyonu) hayvansal yağın uzaklaştırılması sağlanır. Maserasyonda ise bitkisel malzeme 45-60°C arasında ısıtılmış hayvansal yağ ile işlem gördükten sonra hayvansal yağdan aynı enflorajda olduğu gibi alkol ekstraksiyonu ile ayrılır, alkol ise destilasyon ile üründen uzaklaştırılır.

İstim yada su buharı destilasyonunda bitkisel madde su ile değil su buharı ile temas halindedir. Aynı bir yerde ısıtılan sudan yükselen buhar bitkisel madde içerisinde geçirilir ve uçucu yağ sürükler. Bitkisel madde 100 °C gibi bir sıcaklığa maruz kaldığı için duyarlı olan bileşenlerin bozunmasını engellemek için indirgenmiş basınçta çalışılmalıdır. Gül ve portakal çiçekleri balon içinde büyük yığınlar oluşturabildikleri ve buhar geçişine izin vermedikleri için bu yöntem uygun değildir. Ayrıca toz halindeki bitkisel maddelerde bu işleme tabii tutulmamalıdır [87].

Çözücü ekstraksiyonu yönteminde örnek doğrudan oda sıcaklığında çözücü içerisinde bekletilebileceği gibi bir Soxhlet cihazı yardımı ile de bu işlem yapılabilir. Buhar destilasyonuna göre Soxhlet cihazında daha düşük sıcaklıklarda çalışılabilir. Ancak ekstraksiyon sonrasında ortamda çözücü kalıntısı oluşumu ve çalışma esnasında bazı molekül ağırlığı düşük uçucu bileşenlerin kaybı bu yöntemin dezavantajı olarak sayılabilir [88]. Burada çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen konkret; içerisinde mum, reçine ve renkli maddelerde içerir. Absolut; konkrerin içerisindeki safsızlıkların uzaklaştırılmasıyla elde edilir. Uçucu yağın en saf halidir ve bu nedenle en pahalı üründür [79].

1970'li yılların sonuna doğru laboratuarlarda mikrodalga ekstraksiyonu uygulamaları kullanılmaya başlandı. Mikrodalgalar 0.3-300 GHz aralığında değişen elektromagnetik radyasyonlardır ve genellikle doğal ürünlerde ekstraksiyon için 2.7-75 GHz'deki dalga boyları kullanılır. Bu uygulamada ortamda yardımcı bir çözücü kullanılır polar ve iyonik türdeki çözücüler ekstraksiyon koşullarını iyileştirir [87].

Son yıllarda uygulanan bir yöntem olan Ultrasonik dalga işleminde yüksek frekanslı ses dalgaları göndererek yağ içeren keseciklerin dış zarının yırtılması sonucu gerçekleştirilen bir ayırma işlemidir. Bu tez çalışmasında uçucu yağ eldesi için kullanılan yöntemler SS, SD ve SCFE'dur.

2.3.1. Soğuk Sıkma (SS)

Mekanik bir işlem olan SS yöntemi destilasyon işlemi gibi yüksek ısı gerektirmediği için uçucu yağ bileşenlerinin bozulma riski yoktur. SS geleneksel bir yöntemdir ancak

günümüzde hala popülerliğini koruyan ve geliştirilmeye devam eden bir yöntemdir [88]. Sanayide üretimi esnasında önce kabuklar dilimlenir, yüzeye yayılır ve kabuk içerisindeki yağların dışarı çıkarılması amacıyla sıkılır. Bu SS işlemi sonucu su ve uçucu yağdan ve bazı bitki kalıntılarından oluşan bir karışım elde edilir. Daha sonra bu karışım durulması ve uçucu yağın yüzeye çıkararak ayrışması amacıyla bekletilir eğer bu yöntemle üretilen uçucu yağ soğukta ve ışık almayan bir ortamda bekletilmezse çabuk oksitlenip özelliğini kaybeder. Laboratuvar çalışmalarında ise rendelenmiş turunçgil kabukları preslenir. Bu işlem sonucunda elde edilen su ve uçucu yağ karışımı santrifüj edilerek uçucu yağ sudan ayrılır ve şişelenerek saklanır.

2.3.2. Su Destilasyonu (SD)

İki veya daha fazla sıvı bileşenini, kaynama noktası veya uçuculuk farkına dayanarak bir karışım içerisinde ayırma işlemine destilasyon denir. Bu yöntem ile elde edilen uçucu yağlar:

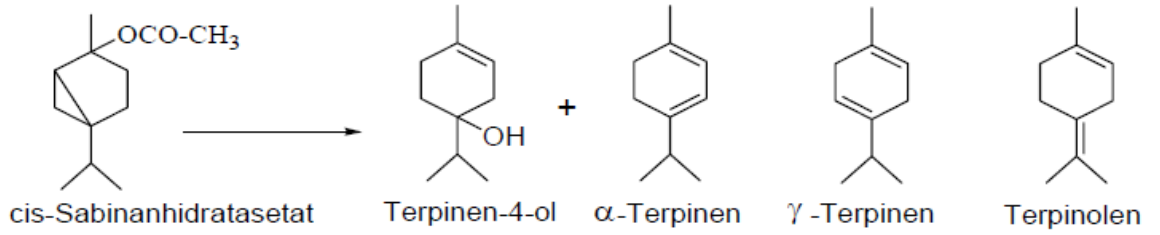
- Yüksek oranda kaynama noktası düşük bileşikler
- Az miktarda kaynama noktası yüksek ve suda çözünen bileşikler içermektedir.

Destilasyon yöntemleri; SD, buhar destilasyonu ve vakum destilasyonudur. SD uçucu bileşiklerin eldesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Küçük ölçekli üretimlerde Clevenger tipi aparatla yapılan destilasyon işlemi endüstriyel uygulamalarda büyük destilasyon kazanlarında gerçekleştirilmektedir.

Çalışma prensibi; soğutucu ile birleştirilen bir cam balon içerisine su ve uçucu madde elde edilecek bitkinin 2-8 saat süre ile kaynatılarak su buharı ile birlikte hareket eden yağ moleküllerinin soğutucuda yoğunlaştırılıp sudan ayrılmasına dayanmaktadır. Elde edilen uçucu yağ miktarı hacimsel olarak ifade edilir. Bu destilasyon yöntemi en iyi toz halindeki malzemelerle sonuç vermektedir.

Elde edilen yağ miktarı çok olmakla birlikte suyun kaynatılması sırasında uygulanan yüksek sıcaklık, termal bazı reaksiyonlara neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak istenmeyen madde oluşumu, hidroliz ve izomerizasyon olayları meydana gelmektedir. Şekil 2.10'da sıcaklık etkisi ile meydana gelen ve destilasyon yöntemlerinde sıkça

görülen bir termal degradasyon görülmektedir. Uçucu yağların bileşimi pH'a bağlı değişse de SD yönteminde genellikle sıvının pH değeri kontrol edilmemektedir.



Şekil 2.10 : Sabinanhidratasetatta meydana gelen termal degradasyon [89].

2.3.3. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SCFE)

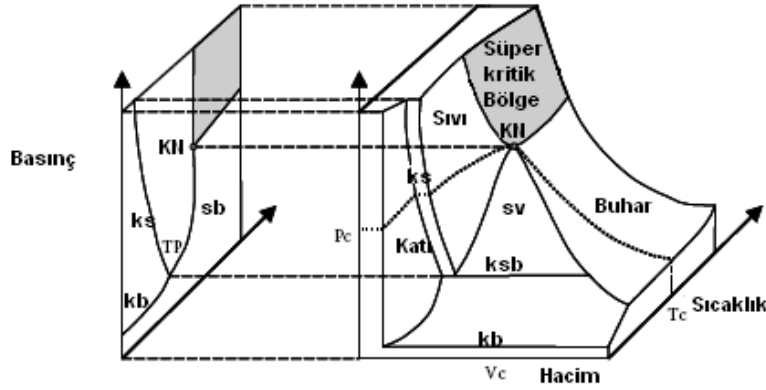
Bitki ve baharatlardan uçucu yağların süperkritik ekstraksiyon ile elde edilmesi için SCFE çok uygundur. Çünkü uygulama sıcaklığı düşüktür bu sebeple önemli bileşenlerin kaybına yol açmaz. Alışılmış çözücülerin aksine üründe kirliliğe yol açmayan bir işlemdir ve tesisi için büyük kurulum alanı gerektirmez.

Gıda endüstrisi için pek çok ayırma ve fraksiyonlama yöntemi geliştirilmiştir. Geleneksel yöntemler örneğin kristalizasyon, filtrasyon, destilasyon ya da çöktürmenin yerine yeni teknoloji membran ya da süperkritik akışkan kullanılır. Yüksek basınçlı ekipmanlar bu geleneksel sistemlere göre daha pahalı olmasına rağmen, eğer proses optimum şartlarda ve yeterli büyüklükte bir ekstraktörle çalıştırılırsa toplam maliyete bağlı olarak karşılaştırıldığında operasyon maliyeti düşük bir sistemdir [90].

SCFE ayrılması istenilen maddenin özel şartlar olan kritik basınç ve sıcaklığın (süperkritik bölge) üstünde çözme gücünün modifiye edilebildiği bir akışkanda çözüldüğü procestir. SCF'in özelliği, spesifik bir bileşeni seçerek ayırabilir veya karışımdaki bileşenleri sıcaklık yada basınç değiştirilerek herhangi bir faz değişimi olmaksızın fraksiyonlandırabilir. Ekstraksiyon tamamıyla oksijensiz ortamda gerçekleştirildiğinden bir dizi olumsuz reaksiyonunda önüne geçilmiş olur [91].

SCF'lar atmosfer şartlarında sıvı ya da gaz olabilirler ve kritik basıncın üstünde (50-250 Bar) ve kritik sıcaklığın üstüne (20-60 °C) çıkararak kullanılır. Bu akışkanların en önemli özelliği süperkritik bölgedeki çözme gücüdür [92].

Saf bir maddenin fiziksel halleri Şekil 2.11'deki gibi üç boyutlu basınç-hacim-sıcaklık (PVT) diyagramıyla gösterilebilir. Bunlarda kendi aralarında katı-sıvı denge, süblimasyon eğrisi ya da katı-buhar eğrisi ve buharlaşma eğrisi yada sıvı-buhar dengesi, birleşme eğrileriyle ayrılmıştır. Burada “KN” noktası kritik noktadır. Saf bir maddenin kritik sıcaklık ve basıncının üzerinde bulunan alana süperkritik akışkan bölgesi denir. Kritik sıcaklık üzerinde bir sıcaklıkta akışkan sıkıştırma sonucu sıvılaşmazken, ısıtılma sonucu sıcaklık ve hacim artışıyla buharlaşmaz. Kritik sıcaklık ve basınç üzerindeki bu bölgede sıvı ve gaz birbirinden ayırt edilemediğinden bu bölgeye süperkritik bölge ve bu bölgedeki saf maddeye de SCF adı verilir [93].



Şekil 2.11 : Saf maddenin PVT grafiği ve PT düzlemine izdüşümü

Tablo 2.3’de bazı SCF’lar için bilinen özellikler verilmiştir. Bunlar;

Tablo 2.3 : Bazı Süperkritik Akışkanların Kritik Özellikleri

Akışkan	Kritik Sıcaklık	Kritik Basınç	Kritik Hacim
	T_c/K	P_c/Bar	$V_c/cm^3 mol^{-1}$
CO ₂	304.12	73.7	94.07
Etan	305.3	48.7	145.5
Propan	369.8	42.5	200.0
Su	647.1	220.6	55.95
Amonyak	405.4	113.5	72.47
n-Hekzan	507.5	30.2	368.0
Metanol	512.6	80.9	118.0

Tablo 2.4’de gaz, sıvı ve SCF’ların fiziksel özelliklerinin karşılaştırılmasını görmekteyiz. SCF’lar tabloda da görüldüğü gibi gazların ve sıvıların iyi özelliklerini

taşıyan akışkanlardır. Yoğunluğu gazlara göre yüksek, vizkozitesi düşük, termal iletkenliği ve difüzyon katsayıları yüksektir [94].

Tablo 2.4 : Gaz, Sıvı ve SCF'lerin Fiziksel Özelliklerinin Karşılaştırılması

Fiziksel Özellik	Gaz (T_{ortam})	SCF (T_C, P_C)	Sıvı (T_{ortam})
Yoğunluk ρ ($kg.m^{-3}$)	0.6-2	200-500	600-1600
Dinamik vizkozite μ (m.Pa.s)	0.01-0.3	0.01-0.03	0.2-3
Kinematik Vizkozite η^a ($10^6.m^2.sn^{-1}$)	5-500	0.2-0.1	0.1-5
Termal İletkenlik λ (W/m.K)	0.01-0.025	Maksimum ^b	0.1-0.2
Difüzyon Katsayısı ($10^6.m^2.sn^{-1}$)	10-40	0.07	0.0002-0.002
Yüzey Gerilimi σ (dyn/cm ²)	-	-	20-40

a:Kinematik Vizkozite $\eta=\mu/\rho$

b: Termal iletkenlik kritik bölgenin yakınlarında maximum değerini alır, önemli derecede sıcaklığa bağlıdır.

Bu yöntemde uygulanabilecek pek çok gaz vardır; ancak en çok CO₂ gazı tercih edilmektedir. Çünkü CO₂ patlama tehlikesi ve zehirli etkisi olmayan, oldukça saf ve ucuz olarak elde edilebilen bir gazdır. Yüksek basınç altında CO₂ sıvılaşır ve bitkiden uçucu yağları absorbe edecek forma dönüşür. Uçucu yağları taşıyan sıvı CO₂ bitki materyalinden alınarak farklı bir kazana aktarılır. Burada basınç azaltılarak, karbondioksit tekrar gaz formuna dönüştürülür ve geride saf özüt kalır. Hiperbarik olarak adlandırılan bu yöntem oldukça pahalı ekipmana ihtiyaç göstermekle birlikte, uçucu yağ randımanı daha yüksek, işçilik ve enerji tüketimi daha azdır. Ancak CO₂ ile uçucu yağ ekstraksiyonu en çok kurutulmuş ve öğütülmüş aromatik bitki materyallerinde başarıyla uygulanmaktadır.

Araştırmacılar pek çok çözücüyle çalışarak CO₂ çözücüsünün özelliklerini ve davranışlarını incelemişlerdir. Sıvı CO₂ karbon numarası 10'a kadar olan alkanlarda rahatlıkla çözünebilir. Etan 20'ye kadar olanlarda, propan ise 35'e kadar olanlarda çözünebilir. Ancak bu çözücüler göreceli olarak düşük molekül ağırlıklı çözücülerde seçicilik gösterirler. Süprekritik CO₂ molekül ağırlığı (<250) olan bileşenleri veya lipidler, kolesterol, aldehit, eter, ester, keton gibi zayıf polar grupları seçme

eğilimindedir. Ancak yüksek molekül ağırlıklı (>400) yada polar gruplar örneğin hidroksil, karboksil, ve şeker, polisakkarit, amino asit, protein, fosfatit, glikozit, inorganik tuzlarda çözünmezdir. Yardımcı çözücü yada adsorbent kullanarak bu malzemelerin CO₂'deki çözünürlüğünü arttırmak mümkündür. Tablo 2.5'de süperkritik CO₂'de çözünen madde grupları sınıflandırılmış olarak görülebilir.

Tablo 2.5 : Süperkritik sıvı CO₂'de çözünebilir madde grupları [90].

Kolay Çözünenler	Az Çözünenler	Hiç Çözünmeyenler
<ul style="list-style-type: none"> Düşük molekül ağırlığına sahip organikler Tiyoller, Tiyazoller, Pirazoller Asetik Asit, Benzaldehit, Hekzanol , Asetatlar Molekül Ağırlığı 250' ye kadar olan bileşikler 	<ul style="list-style-type: none"> Yüksek molekül ağırlıklı organikler Su, oleik asit, Gliserol, dekanol Doymuş yağlar Molekül ağırlığı 250 ile 400 arasındaki bileşikler. 	<ul style="list-style-type: none"> Şekerler, proteinler Tanenler, vakslar Klorofil, karatenoidler, sitrik ve malik asitler Aminoasitler, nitratlar, pestisitler, insektisitler Molekül ağırlığı 400'ün üzerinde olan bileşikler

Yardımcı çözücüler, SCF ile ekstrakte edilecek bileşen arasındaki bir uçuculuk değerine sahiptir. Normalde tüm yardımcı çözücüler ortam şartlarında sıvıdır, fakat gazlarda yardımcı çözücü olarak kullanılabilir. Yardımcı çözücüler, çözücü ile fiziksel etkileşime geçerek çözücü çözünürlüğünü ve seçiciliğini artırabilir ayrıca çözünen ile aralarında hidrojen köprüleri kurarak özel bir bağda oluşturabilirler. Yardımcı çözücüler CO₂'in yumurta sarısındaki yağlar, balık yağı, gluten lipidler, domates pigmentleri gibi bazı maddeleri de çözmesini sağlarlar. Ancak, bazı yardımcı çözücüler uygulama bitiminde üründen ayırmak zordur. Gıda endüstrisi uygulamalarında, etanol, su ve bazı gazlar özellikle uygun yardımcı çözücülerdir. Moyler'e göre [94] sadece su ve etanol gıda endüstrisinde kullanılabilir doğal çözücülerdendir [95]. Tablo 2.6'da SCFE'nunda CO₂ ile kullanılabilir yardımcı çözücü malzemelerin özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.6 : SCFE’da Karbondioksit ile kullanılabilir yardımcı çözücüler.

Yardımcı Çözücü	T _c (K)	P _c (Bar)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Dielektrik Sabiti	Polarite
Metanol	512.6	80.96	32.04	32.70	5.1
Etanol	516.2	63.8	46.07	24.3	4.3
Propan-1-ol	536.7	51.7	60.10	20.33	4
Propan-2-ol	508.3	47.6	60.10	19.3	3.9
Hekzan-1-ol	610.0	40.5	102.18	13.3	3.5
2-Metoksietanol	575.2	52.9	76.10	16.93	5.5
Tetrahidrofuran	540.2	51.9	72.11	7.58	4
1,4 Dioksan	587.2	52.1	88.11	2.25	4.8
Asetonitril	548.2	48.3	41.05	37.5	5.8
Diklorometan	510.2	60.8	84.93	8.93	3.1
Kloroform	536.4	54.9	119.38	4.81	4.1
Propilen Karbonat	625.2	-	102.09	69	6.1
N,N-Dimetil Asetamid	657.2	-	87.12	37.78	6.5
Dimetil Sülfoksit	738.2	-	78.13	46.68	7.2
Formik Asit	580.2	-	46.02	58.5	-
Su	647.3	220.5	18.01	80.1	10.2
Karbon Disülfid	552.2	79	79.13	2.64	-

Ekstraksiyona etki eden faktörlere değinecek olursak başarılı bir ekstraksiyon işlemi için ayrılması istenilen madde SCF’da çok iyi çözümlidir. Şimdiye kadar kritik şartlara kolayca ulaşılabilirdiği kolay temin edildiği ve zehirli olmadığı için CO₂’in ideal bir çözücü olduğundan bahsettik. Ancak en saf CO₂ tüplerinin içeriğinde bile varolan %1-2’lik oksijenin, antioksidanlar gibi oksijene hassas bileşikler ile tepkimeye girip az miktarda da olsa bozumaya neden olabileceği unutulmamalıdır. CO₂ apolar moleküller için ideal bir çözücüdür. Büyük kuadropol momentli alkol, ester, aldehit ve keton gibi bazı polar molekülleri de çözmeye olanak sağlar [96]. Çözücü gücü basınç ve sıcaklıkla değiştiğinden ürünleri fraksiyonlandırabilir. Ancak molekülde polar grupların sayısı arttıkça çözümlenmenin gözlemlendiği minimum yoğunluk da artar. Benzer olarak molekül ağırlığını arttırmak da çözücü çözümlülüğünü düşürür. Aminoasit gibi polar bileşikler saf karbondioksit içerisinde sınırlı çözümlülük gösterirler. Bu durumda ya daha polar bir süperkritik akışkan kullanmak gerekir ya da CO₂ yanında Tablo 2.6’da verilen yardımcı

çözücülerden birini çözücü gücünü arttırmak için yanında kullanmak gerekir. Bir yardımcı çözücü kullanırken, akışkan karışımının süperkritik halde olup olmadığına dikkat etmek gerekir. Operasyonun homojen bir ortamda gerçekleşmesi için bu gereklidir.

Ayrılması istenilen maddenin SCF'da çözünmesinde 2 faktör rol oynar. Maddenin uçuculuğu, (sıcaklığın bir fonksiyonudur) ve süperkritik akışkanın çözme etkisi (akışkan yoğunluğunun bir fonksiyonudur). Çözünürlük deneysel olarak ekstraksiyon sırasında basınç ve sıcaklık ayarı ile kontrol edilebilir. Çözünürlük verileri kaynaklarda bulunmadığında ekstraksiyon şartları deneysel olarak tespit edilmelidir.

Sadece akışkanın çözme gücünü bilmek de bir ekstraksiyonun başarılı olacağı anlamına gelmez. Ekstraksiyon oranı aynı zamanda örneğin matriks yapısına, süperkritik akışkanın SCF difüzyon oranına ve analit – matriks adsorbsiyon etkisine de bağlıdır. Katı örneklerde parçacık boyutu difüzyon hızı için kritik bir değerdir. Parçacık boyutu küçüldükçe ekstraksiyon hızı artar. Freeze drying, eleme, ve öğütmek gibi işlemler ile yüzey alanı artırılarak difüzyon hızı artırılabilir. Gözenekli katılarda bir maddenin SCF'a taşınması gözeneklerin içinde SCF'da çözünme, gözenekten tanecik dış çapına difüzyon, tanecik dış çapından SCF ana gövdesine taşınım sırasıyla gerçekleşir [97].

Basınç optimizasyonu sıcaklık kontrolüyle birlikte gerçekleştirilebilir. Özellikle örneğin çözünebildiği noktanın tam üzerinde ekstrakte edilmesi tercih edilir. Bu istenmeyen bileşenlerin ekstraksiyonunu minimize eder. Sıcaklık kritik sıcaklığın üzerinde olmalı ve çözücü bu sıcaklıkta stabil olmalıdır. Sıcaklığın yüksek olması alınan ürün miktarını artırabilir çünkü artan sıcaklıkla difüzyon katsayısı artar. Ayrıca bu etki matriksin şişmesine de neden olur.

Ekstraksiyon sınırlı bir zamanda tamamlanmaz başlarda hızlıdır ancak zamanla yavaş yavaş azalır. Bir ürünün % 99'unu alabilmek için gereken süre bazen % 50'sini almak için gereken sürenin 10 katı kadar olabilir. Sıcaklık ve akış hızını arttırmak ekstraksiyon etkinliğini artırabilir.

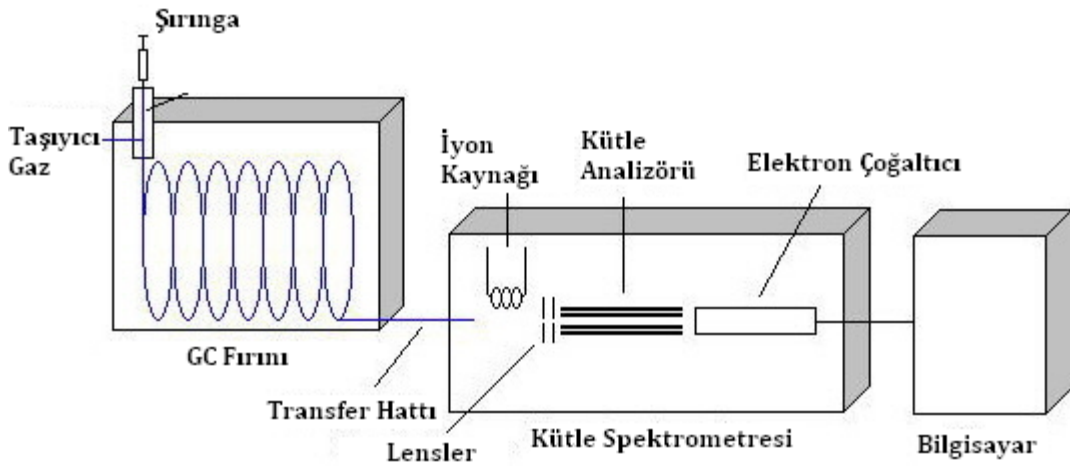
2.4. GAZ KROMATOĞRAFİSİ KÜTLE SPEKTROMETRİSİ (GC-MS)

Kromatografi kimyasal karışımları birbirinden ayırmak için kullanılan bir yöntemdir. Temel olarak birbiri ile karışmayan bir hareketli diğeri sabit faz arasında dağılma, adsorbsiyon veya iyon değişimi mekanizmalarına bağlı olarak gerçekleştirilen bir işlemdir. Kromatografi yöntemlerinden biri olan GC ise gaz yada gaz fazına geçebilen maddeler analiz edilir. Sıvı örnekler içerisindeki bileşenlerin kaynama noktası üzerindeki çalışma sıcaklıklarında gaz fazına geçirilir, katı örneklerin ise analize uygun bir başka çözücü içerisinde çözündürülmesi gerekmektedir. GC’de hareketli faz olarak inert bir taşıyıcı gaz seçilir. İşlem sabit fazın, sıvı veya katı oluşuna göre gaz-sıvı ve gaz-katı kromatografisi olarak adlandırılır [98].

Bu sistemin en önemli avantajlarından biri analiz süresinin kısa olmasıdır. Dakikalar içerisinde bir analiz tamamlanabilir. Hassastır, ppm ve ppb mertebelerinde tespit yapabilir. Az miktarda numune ile çalışılabilir. Güvenilir ve kullanımı kolaydır. Bu sistemin dezavantajları ise kullanımının uçucu olan örneklerle sınırlı olmasıdır.

GC ile bir karışım içerisindeki her bir bileşen tek tek ayrılabilir. Ancak bu bileşenlerin ne olduğunu söyleyemez bunun için kütle spektroskopisinden faydalanılır.

Şekil 2.12’de görüldüğü gibi GC-MS cihazı taşıyıcı gaz, enjeksiyon portu, fırın, dedektör ve kaydedici kısımlarından oluşur.



Şekil 2.12 : GC-MS sisteminin şematik gösterimi [99].

2.4.1. Taşıyıcı Gaz

Analiz edilecek malzemeyi kolon boyunca taşıyacak olan bu gazın inert olması gereklidir. Bu amaçla genellikle He, Ar, N₂, H₂ ve CO₂ gazları kullanılır. İntert olmasının yanı sıra taşıyıcı gazın akış hızının doğru ayarlanması da çok önemlidir. Akış hızı ne kadar yüksek olursa kromatogram pikleri birbirine o kadar yaklaşır hatta bazen net olarak ayırlamaz. Ancak çok düşük akış hızları da analizin süresini uzatır. Bu nedenle genellikle 1 mL/dk seçilen akış hızı analiz edilecek malzemeye göre arttırılıp azaltılabilir.

2.4.2. Enjeksiyon Portu

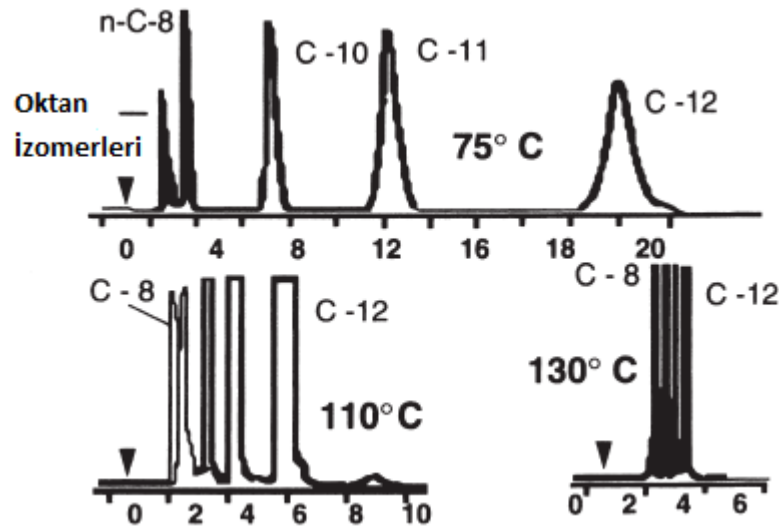
Enjeksiyon portu üzerinde numunenin beslenmesi için Auto sampler ya da el ile enjeksiyona izin veren bir bölüm vardır. Auto sampler verilen programa göre şırıngayı yıkama çözeltisi ile belirtilen sayıya göre yıkayıp ardından istenilen miktarda örneği şırınga içine alarak enjeksiyon portuna besler. El ile enjeksiyona göre çok daha hassas sonuç verir. Standart sapması genellikle en fazla % 0,2'dir. Genellikle 1 µL örnek enjeksiyon portuna enjekte edilir ancak isteğe göre bu miktar değiştirilebilir. Enjeksiyon portu girişinde septum adında şırınga girişine izin veren kauçuk bir tıpa bulunur. Septum hem taşıyıcı gaz kaçağını hem de hava ve nem girişini önler. Isıya dayanıklı polimerik bir silkon malzemedir yapılmıştır. Bu bölmeden sonra numune enjeksiyon portuna giriş yapar. Isıtılarak buhar fazına geçer ve taşıyıcı gaz ile beraber homojen olarak karışması sağlanır. Bu noktada sıcaklık kaynama noktasının genellikle 50 °C üstünde seçilir. Aşırı yüksek sıcaklıklar örneğin bozunmasına yol açabileceği gibi çok düşük sıcaklıklar örnekteki bileşenlerin iyi ayrılmamasına yol açabilir. Buharlaşan örnek kolona beslenmeden önce cam ya da kuartz pamuğu üzerinden geçirilerek kolona beslenir çünkü kolonu tıkayabilecek küçük parçacıkların burada kalması istenir. Enjektör splitli ya da splitsiz modda çalışabilir. Bu yöntemin haricinde direk kolona enjeksiyon (soğuk enjeksiyon), geniş çaplı kolonlara uygulanan doğrudan enjeksiyon, sıcaklık programlı buharlaştırmalı enjeksiyon gibi farklı enjeksiyon türleri de mevcuttur.

Split modu bir nevi cihazın uyguladığı seyreltme işlemidir. Örneğin split modu 1:10 olarak ayarlanmışsa cihaz bir birim numune alır ve 9 birim numuneyi dışarı atar. Çok

derişik olan örnekler için bu teknik uygulanarak kolonun aşırı kirlenmesi önlenebilir. Seyreltik ve az olan numuneler splitsiz modda çalıştırılabilir [100].

2.4.3. Kolon ve Fırın

GC analizi sırasında fırın sıcaklık programını doğru uygulamak analiz sonucunu iyi yönde etkiler. Fırın sıcaklığını ortam sıcaklığından 360°C' ye kadar geniş bir aralıkta ayarlamak gereklidir. Ancak fırın içerisinde kullanılan kolonun bozunma sıcaklığı bu noktada göz önünde bulundurulmalı ve maksimum sıcaklık bu sıcaklığa göre ayarlanmalıdır. Sıcaklık değerlerini basamaklı olarak ayarlamak uçucu yağlar gibi çok bileşenli numunelerin analizi için iyi bir yöntemdir. Çünkü pikler birbirinden kolaylıkla ayrılabilir. Şekil 2.13'de de görüldüğü gibi eğer sıcaklık değeri yüksek tutulursa bileşenler kolonda çok hızlı hareket edeceği için piklerin birbirinden ayrılması zorlaşır. Bu duruma iyi bir örnek olarak 130 °C' de yapılan analizi gösterebiliriz. Fırın sıcaklığı 75 °C'de pikler birbirinden çok iyi ayrılmıştır. Ancak görüldüğü gibi analiz süresi diğer çalışmalara göre yaklaşık olarak iki katı uzamıştır.



Şekil.2.13 : Sıcaklığın tutulma zamanı üzerine etkisi [101].

Ayrıca dikkat edilmesi gereken diğer bir nokta, fırın sıcaklık artış basamak değerlerinin 50 °C/dk'nın üstüne çıkmaması gerekliliğidir. Çünkü kolondaki bu ani ısı artışı kolonun ömrünü kısaltır. Fırın sıcaklığı ayarlanırken numunenin kaynama noktası üzerine çıkmak şart değildir. Çünkü enjeksiyon portundan gelen numune buhar fazındadır.

Kolon seçimi GC cihazı için çok önemlidir. Kolonlar dolgulu ve kapiler kolon olmak üzere ikiye ayrılır. Dolgulu kolonlar kapiler kolonlara göre iç çapı daha büyük ve içerisinde dolgu maddesi olan kolonlardır. Bu kolonlar genellikle 2-4 mm çapında ve 1-5 m uzunluğundadır. Kapiler kolonlarda ise kolon iç çepheri sabit sıvı faz ile kaplıdır. İç çapı 0,1-0,5 mm arasında ve uzunluğu 10-100 m arasında değişen boylardadır. Kapiler kolonlar dolgulu kolonlara göre daha iyi ayrılma sağladıkları için günümüzde artık dolgulu kolonların yerini almışlardır. Kolonlar aliminyum, bakır, paslanmaz çelik ya da cam malzemelerden yapılabilir. Kapiler kolonlar eritilmiş silikadan yapılır. Saf SiO₂'den yapılan kolon dıştan poliimid polimeri ile kaplanarak güçlendirilir. Kapiler kolonlar kendi içerisinde dört çeşide ayrılır;

- 1- PLOT: İç yüzeyinde sadece gözenekli destek katkısı kaplanmış kapiler kolon
- 2- SCOT: Destek kaplı açık borsal kolon
- 3- WCOT: Duvar kaplamalı açık borsal kolon
- 4- FSOT: Erimiş silis açık borsal kolon

GC kolonlarında aranan üç önemli özellik şunlardır:

1. Sabit faz bulunduğu yüzeyi olabildiğince homojen ve her yerde eşit kalınlıkta olacak şekilde kaplamalı,
2. GC'de yüksek sıcaklıklarda çalışıldığı için kolon film tabakası ısıl kararlılığı olan bir malzemeden seçilmeli,
3. Kolon üzerinde bazı bileşenlerin bozunmasına neden olabilecek katalitik kısımlar gibi rol oynayan aktif bölgeler olmamalıdır.

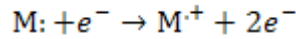
2.4.4. GC Dedektörleri

GC için cihazı için farklı amaçlara yönelik dedektörler vardır. Ancak en yaygın kullanımı olan dedektörler Alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve Termal bozunma dedektörüdür (TCD). Dedektörün duyarlılığı yüksek olmalıdır. Gaz akış hızı ve sıcaklık değişimlerinden etkilenmemelidir. FID dedektörü kolondan çıkan organik maddeleri hidrojen alevinde yakarak iyonlaştırır ve meydana gelen pozitif iyonlar dedektörde akım değişimine sebep olur. Bu akım değişimine bağlı olarak dedektörün oluşturduğu sinyallerden kromatogram çizilir. Böyle bir kromatogramda alıkonma zamanı x-ekseni,

sinyal şiddeti (bolluk) y-ekseni ile gösterilir. Her ne kadar FID dedektörü kullanımı en yaygın olan dedektörlerden biri olsada tespit edemediği maddeler vardır. Bu dedektör ile He, Ne, Ar gibi asal gazlar, O₂, N₂, CO, CO₂, H₂O, CS₂, SiF₄, NH₃, SO₂ gibi bileşikler analiz edilemez. Çünkü FID dedektörü oksijen hidrojen alevinde yanan tüm organik karbonlu bileşenlere tepki verir. İçerisinde organik karbon bulunmayan bileşenler yanamadıkları için tespit edilemezler. Bu noktada istisna olarak H₂O yanma piki uzun ve kuyruklu kötü pikler verdiği için FID yerine TCD dedektöründe tespit edilir. Bu dedektörün içerisinde bir filament bulunur. Bu filament normalde soğukken taşıyıcı gaz ile numune geldiğinde ısınmaya başlar ve direnç artar. Artan direnç artışı ile birlikte sinyal üretir ve kromatogram oluşur. Bu noktaya kadar GC cihazıyla aynı özellikleri taşıyan GC-MS cihazının kullandığı dedektör kütle analizörüdür. Deneylein bazıları kütle analizörü, bazıları ise FID dedektörü kullanılarak yapılmıştır.

2.4.5. Kütle Spektrofotometrisi

Temel olarak kütle spektroskopisi sırasında gaz fazındaki analiz edilecek numune kütle analizöründe yüksek enerjili elektronlarla çarpıştırılır. Ardından elektronlarını kaybederek pozitif ya da negatif yüklü iyonlar haline dönüşür. Aşağıdaki eşitlikte elektron akışı altında bombardıman sonucu bir elektronunu kaybederek oluşan M⁺ iyonu görülmektedir. Bu iyon radikal halindedir ve molekül ağırlığı M: molekülü ile aynıdır [102].

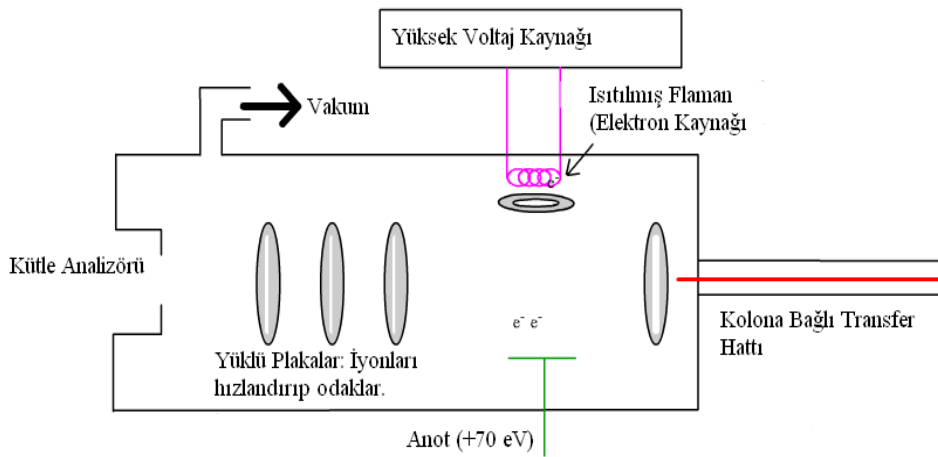


Bu şekilde gerçekleşen elektron analit arasındaki çarpışmalar moleküle onu uyaracak kadar yüksek enerji verir. Uyarılmış molekülün durulması ise genellikle parçalanarak gerçekleşir. Sonuç olarak daha düşük kütleli iyonlar açığa çıkar. Bunları molekülü oluşturan bulmaca parçalarına benzetebiliriz. Bu iyonlar kütle yükü ve hızlarına bağlı olarak manyetik alan ya da elektrik alanda sapmaya uğrarlar. Eğer yük, hız ve saptırıcı güç sabit ise, sapma ağır parçacıklarda az ve hafif parçacıklarda çok olur [98]. Kütle spektrometresi ise bu bulmaca parçalarından faydalanarak asıl resmi oluşturur.

Kütle spektrometresi GC ile arasında bulunan bir ara bağlantı, iyon kaynağı, kütle analizörü, dedektör, vakum sistemi kısımlarından oluşur. Ara bağlantıya ihtiyaç duyulmasının sebebi GC atmosferik basınç altında çalışırken MS'in vakum altında (10⁻⁵

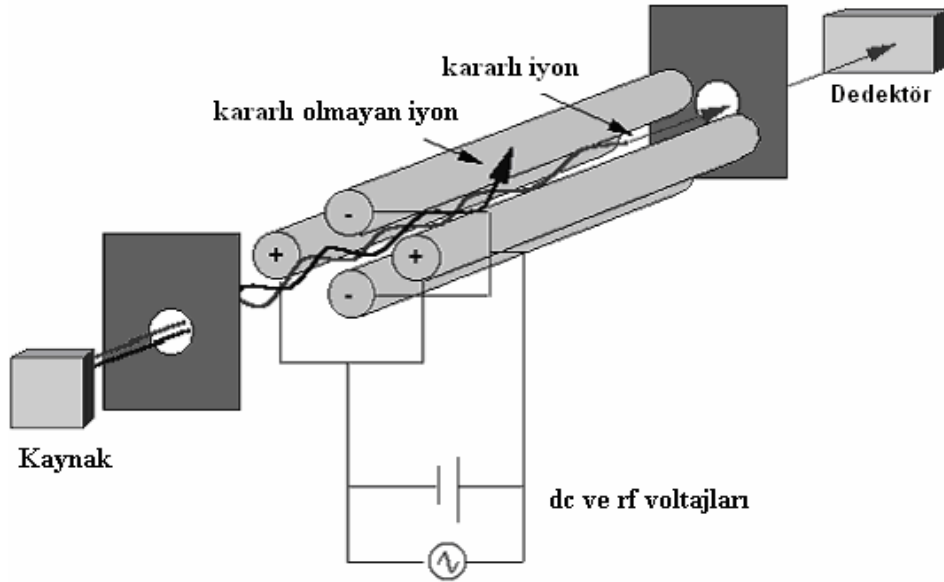
, 10^{-9} Torr) çalışıyor olmasıdır. Bu ara bağlantı taşıyıcı gazın geçişini kontrol eder ve MS içerisindeki vakum koşullarının bozulmasını engeller. Bunun için farklı tiplerde ara bağlantılar kullanılır. Örneğin geçirgen zarlı ara bağlantı, doğrudan bölmeli ara bağlantı, jet ayrıcıklı ara bağlantı gibi. Hepsi temelde taşıyıcı gazı örnekten ayırıp kütle analizörüne ve iyon kaynağına sadece numunenin gitmesini sağlamak amacıyla. Sadece doğrudan kılcal kolon bağlantısında taşıyıcı gaz akış hızı düşük tutulmuşsa bu şekildeki bir karışımı vakum pompası ile basınç değişimi ayarlanabildiği için doğrudan bir ara bağlantı kullanılabilir ve taşıyıcı gaz da numune ile taşıyıcı gazın daha hızlı pompalandığı kütle spektrometresinin iyon kaynağına gider. Dolgu kolonlar için uygun olmayan bir uygulamadır çünkü dolgu kolonların akış hızları daha yüksektir.

Ara bağlantı kısmından geçen numunenin önce uygun bir elektrik yada manyetik alan tarafından iyonize olması gereklidir. Farklı iyonizasyon teknikleri vardır ancak bunlardan en yaygın olanı elektron iyonizasyonu (EI)'dur. Şekil 2.14'de bir iyonizasyon kaynağı şeması görülmektedir. İyonizasyon kaynağı vakum altındayken ısıtılır. Sıcak flamandan çıkan elektronlar bölme boyunca odaklanır ve 70 eV'luk potansiyele sahip bir elektrot tarafından çekilir. Parçalanma tepkimeleri bu yüksek enerjili elektronlar ile iyonlaştırıcıya giren numune arasında gerçekleşir ve bu şekilde molekül bağları kırılarak pozitif yada negatif yüklü iyonlar oluşur. Hafif iyonlar manyetik alan etkisi ile yön değiştirir. Bu iyonlardan odaklanmış olanlar dedektöre ulaşır.



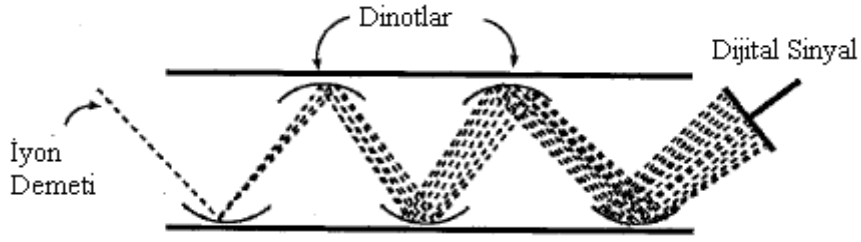
Şekil 2.14 : İyonizasyon kaynağı şeması [103].

İyonizasyon kaynağından çıkan iyonlar kütle analizörüne ulaşır. Farklı kütle analizörleri vardır. Ancak bunlardan kullanımı en yaygın olan Şekil 2.15’de görülen Kuadrapol kütle analizörüdür. Kuadrapol kütle analizöründe bir kare tutucu içinde tutulan 4 adet simetrik yerleştirilmiş metal çubuk bulunur. İstenilen kütle aralığında tanımlama yapılabilmesi için radyo frekansı (RF) ve doğru akım (DC) voltajı uygulanır. İyonlar oluşan elektrik alanında bir salınım kazanır. Bu salınım doğru akım voltajı ve radyo frekansı bolluğu oranına göre değişir. İyonların yüküne bölünen kütlesi kütle/yük (m/z) oranı olarak adlandırılır. +1 yüke sahip iyonlarda m/z oranı molekül ağırlığına eşittir. Eğer iyon doğru m/z oranına sahip değilse kararsız salınım yaptığı için çubuklara saldırır. Kararlı olanlar ise çubuklara çarpmadan ilerleyerek dedektöre ulaşır.



Şekil 2.15 : Bir kuadrapol kütle analizörünün resmi [104].

Kütle analizöründen çıkan iyonlar Şekil 2.16’daki elektron çoğaltıcı dedektöre ulaşır. Çarpışmalar sonucu oluşan akım sinyaline dönüştürülür bu sinyaller dinotlar tarafından 10^7 düzeyine kadar arttırılır. Bu sinyaller sayesinde kütle spektrumu grafikleri oluşturulur. x- Ekseni m/z oranını y-ekseni ise her bir iyon için bolluk temsil eder. Bu spektrumlar kütüphane spektrumları ile karşılaştırılır.



Şekil 2.16 : Elektron Çoğaltıcı Dedektör [99].

2.5. YANIT YÜZEY YÖNTEMİ

Yanıt yüzey yada cevap yüzey yöntemi “Denemelerin optimum koşullara ulaşması” ismi ile Box ve Wilson tarafından 1951 yılında geliştirilmiş bir deneysel tasarım yöntemidir. Amacı farklı tipteki endüstriyel uygulamalar sırasında oluşan süreçlerin daha iyi hale getirilmesi ve optimizasyonudur. En yaygın uygulama alanı birkaç girdi değişkeninin ya da faktörün bir ürün yada kalite karakteristiğini etkileyen durumlardır. Bu performans ölçüsü ya da kalite karakteristiğine cevap denir. Bu yöntem ile merkezi bileşik deney tasarımları ve Box- Behnken deneysel tasarımları yapılabilir. Proses değişkenleri incelenerek, bu değişkenlere karşı alınan yanıtlar irdelenebilir [105].

Bir sistemde kontrol edilebilir değişkenleri olabilecek sıcaklık (X_1), basınç (X_2), konsantrasyon (X_3) ile cevap değişkeni olabilecek olan vizkozite, saflık, verim (y) arasında fonksiyonel bir ilişki bulunur. ϵ deneysel hata olmak üzere bu ilişki şu şekilde ifade edilebilir

$$y = f(X_1, X_2, X_3) + \epsilon \quad (2.1)$$

k sayıda farklı kontrol edilebilir değişken olması durumunda ise bu fonksiyonel ilişki şu şekilde ifade edilebilir.

$$y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_k) + \epsilon \quad (2.2)$$

Daha kısa şekilde gösterecek olursak ortalama yanıt fonksiyonu şöyledir.

$$y = f(X) \quad (2.3)$$

Eğer cevap yüzeyini veren bu fonksiyon bilinmiyorsa matematiksel bölge içerisinde 1. ve 2. Dereceden polinomlar geliştirilir. Bu polinomal cevap yüzeyleri modeli bulmada kolaylık sağlar [87]. Örneğin deney sistemimize uyguladığımız iki faktörlü bir sisteme

ait polinom denklem 2.4'deki gibi yazılabilir. Bu denkleme ait β katsayıları regresyon analizi ile hesaplanır. Bu amaçla farklı bilgisayar programlarından yararlanılabilir. Katsayıları hesaplandığında model denklemleri oluşturulur ve bu model denklemlerine göre yanıt yüzeyi grafiği oluşturulur. Burada “u” tekrarlanan deney sayısı olmak üzere;

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_{1u} + \beta_2 X_{2u} + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_{1u} X_{2u} + \varepsilon_u \quad (2.4)$$

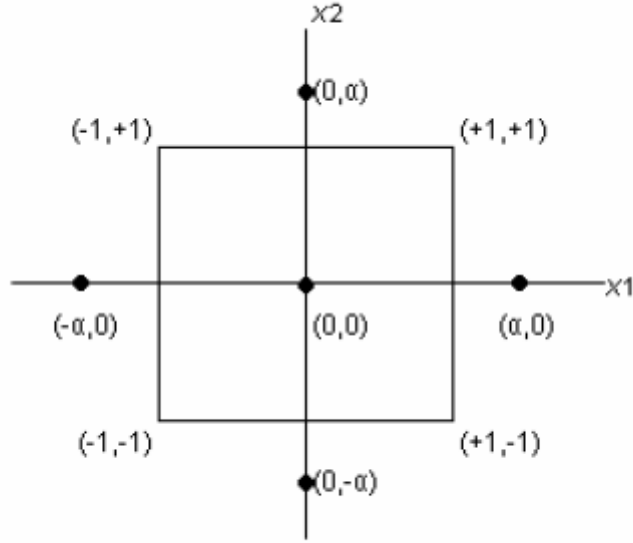
Faktörlerin sayısını arttırmak mümkündür. Polinomal modeller gibi lineer olan herhangi bir model oluşturduğu yanıt yüzeyinin şekli ne olursa olsun bir lineer regresyon modelidir. [106].

Farklı deneysel tasarım çeşitleri vardır ancak bunlardan en çok tercih edilenleri merkezi birleşik deney tasarımı ve Box Benken tasarımıdır.

2.5.1. Merkezi Birleşik Deney Tasarımı

Birleşik deney tasarımı ikinci dereceden bir cevap yüzeyi modeli oluşturmak için kullanılan bir yöntemdir. 2 faktörlü ve faktör seviyesinin en az üç olduğu (1, 0, -1) durumlarda polinom ifadesi denklem 2.4'deki gibidir.

Şekil 2.17'de 2 faktörlü bir sistem için birleşik deney tasarımı görülmektedir. Tekrarlanan merkez nokta (0,0) deney sayısı u_1 ve k faktör sayısı olmak üzere toplam deney sayısı $2^k + 2k + u_1$ 'dir. Bu tasarım için standart hata merkezde en küçük değeri alır. α değeri her bir eksen noktasının merkezden uzaklığını gösterir. Seçilen bu değere göre tasarım döndürülebilir hal alabilir. Bu duruma standart hatanın tüm noktalarda aynı olması sağlanabilir.



Şekil 2.17 : 2 faktörlü bir sistem için birleşik deney tasarımının geometrik gösterimi [107].

2.5.2. Model Denklem Uygunluğu

Elde edilen polinomun sonuçlar ile ne kadar uyumlu olduğunu anlamak için farklı parametreler incelenmelidir.

2.5.2.1. Korelasyon Katsayısı

Korelasyon katsayısı iki değişken arasındaki bağıntının bir ölçüsüdür. R ile gösterilir +1 ve -1 aralığında değişir ve bu değerleri alırsa iki değişken arasındaki bağıntının çok iyi olduğu anlamına gelir. $R=+1$ ise değişkenlerden biri ne oranda artarsa diğeri de o oranda artar, $R=-1$ ise değişkenlerden birinin artış oranında diğeri azalır. $R=0$ ise değişkenlerden birinin diğeri üzerinde etkisi yoktur [108].

2.5.2.2. Önem (Anlam) Seviyesi

Varyans analizi sonucunda elde edilen bu değer, testler sonucu verilen kararın doğruluğunun ne kadar güvenli olduğunu belirler. Sıklıkla 0,01 ve 0,05 önem seviyelerinde çalışılır. Örneğin 0,05 kabul edilen önem seviyesi (p) test sonunda verilen kararın doğruluğunun %95 güvenli bulunması demektir. Yani hata yapma olasılığı % 5'dir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

3.1.1. Klemantin Mandalinası

Çalışmamızda kullanılan turunçgil örneklerinden biri olan Klemantin (Clemantine, *Citrus reticulata* Blanco) mandalinasıdır BATEM (Batı Akdeniz Tarım Araştırma Enstitüsü, Antalya)'den temin edilmiştir. Şekil 3.1'de Klemantin mandalinası ve ağacı gösterilmektedir. Çalışmada kullanılan mandalina örnekleri 10.11.2010, 01.12.2010, 16.12.2010 tarihlerinde toplanmıştır. Mandalina örnekleri +4 °C de saklanmıştır.

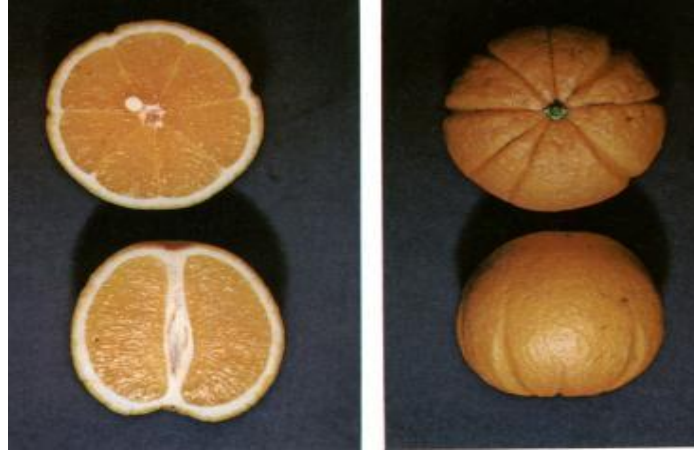


Şekil 3.1 : Klemantin mandalinası ve ağacının fiziksel görünüşü

Klemantin mandalinası 20 Ekim-10 Aralık tarihleri arasında hasat edilir. Meyve kabuk rengi koyu turuncu, kabuğu pürüzsüz, meyve ağırlığı 50-70 g arasındadır. Kabuk kalınlığı ince olup kolay soyulur. Kendine özgü aroması olan sulu bir mandalina türüdür [109].

3.1.2. Alanya Dilimli Portakalı

Şekil 3.2.'de Alanya dilimli portakalının kabuk ve kesitini görmekteyiz.



Şekil 3.2 : Alanya Dilimli Portakalının görünüşü.

En önemli özelliği, kabuk üzerinde sap tarafından stil ucuna doğru 4-8 arasında değişen sayıda olukların bulunmasıdır. Kabuk kalınlığı 4.06 mm'dir. Olgunluk ilerledikçe kabuk kalınlığı incilir [110]. Kabuk hafif pürüzlü, kabuğun ete bağlılığı gevşek, meyve eti koyu turuncu renginde ve çok suludur. Meyveler küçük veya orta büyüklükte ve yuvarlak şekillidir. Ocak ayı içerisinde olgunlaşır. Çalışmada kullanılan portakal örnekleri 01.12.2010, 16.12.2010, 06.01.2011 tarihlerinde toplanmıştır. Portakal örnekleri +4 °C de saklanmıştır.

3.1.3. Kıbrıs Limonu

Kıbrıs limonu, kasım ayında hasat edilmeye başlayan kabuğu açık sarı renkli ve pürüzlü, meyve ağırlığı 100 g ile 150 g arası değişebilen az çekirdekli bir türdür. Orta sululukta, meyve tadı ekşi ve meyve lezzeti iyidir. Şekil 3.3.'de Kıbrıs limonu ve ağacı görülmektedir [111]. Çalışmada kullanılan limon örnekleri 01.12.2010, 16.12.2010, 06.01.2011 tarihlerinde toplanmıştır. Limon örnekleri +4 °C de saklanmıştır.



Şekil 3.3 : Kıbrıs limonu ve ağacının görünüşü

3.1.4. Star Ruby Greyfurt

Greyfurt Star Ruby Kasım ve Aralık ayları arasında hasata hazır olan kırmızımsı ve pürüzsüz kabuğu olan bir altıntop cinsidir. Meyve ağırlığı 450 g - 500 g arasında değişiklik gösterir. Kabukları incedir ve zor soyulur. Çekirdeksiz, lezzetli ve meyvesi bol suludur [112]. Şekil 3.4.'da Greyfurt Star Ruby'nin ağacı ve meyvesi görülmektedir.



Şekil 3.4 : Greyfurt meyvesi ve ağacı

Greyfurt örnekleri 01.12.2010, 16.12.2010, 06.01.2011 tarihlerinde toplanmıştır. Çalışmalar sırasında numuneler +4 °C de saklanmıştır.

3.1.5. Bergamut

Bergamut Türkiye'de Bodrum, Mersin ve Antalya gibi sahil şeridinde üretilir. Meyveleri Şekil 3.5'de görüldüğü gibi küre veya armut biçiminde, 5-7 cm çapında etli kısmı ekşi ve acı, kabuk kısmı limon sarısı veya yeşil renkli olabilir. Çalışmada kullanılan bergamutlar 16.12.2009 tarihinde hasat edilmiştir.



Şekil 3.5 : Bergamut meyvesinin ağaçtaki görünüşü.

3.2. YÖNTEM

Olgunlaşmış turunçgil meyveleri BATEM üretim sahasından kuru havada sabah ağaçların bütününi temsil edecek şekilde Ziraat Mühendisi Seyla Tepe tarafından toplanmıştır. Meyveler temizlendikten sonra flavedo kısımları el rendesi ile rendelenmiştir. Meyvelerin flavedo kısımlarından SS, SCFE ve SD yöntemleri ile uçucu yağ ve özüt elde edilmiştir. Turunçgil uçucu yağlarında oksijenli bileşenlerin terpenlere oranı önemli bir parametredir [4]. Terpen oranını en çok etkileyen bileşen d-limonen, oksijenli bileşen oranını en çok etkileyen bileşenlerden biri linalooldür. Bu nedenle farklı hasat dönemlerinde toplanan meyvelerde olgunlaşma sırasındaki linalol/limonen oranları incelenmiştir.

3.2.1. Soğuk Sıkma Yöntemi

Örnek kabuklarının flavedo kısmını el rendesi ile rendelenerek meyveden ayrılmıştır. Daha sonra rendelenmiş kısım, uçucu yağın çıkarılması için laboratuvar ölçekteki hidrolik presle sıkılmıştır. Sıkma işlemiyle elde edilen özütün Nüve N71 model santrifüj cihazında 3000 devir/dak'da 20 dakika santrifüj edilmesi sonucu uçucu yağ sulu fazdan ayrılmıştır. Elde edilen uçucu yağ Na_2SO_4 (susuz) ile kurutulmuştur. Şekil 3.6.'da soğuk sıkma kalıbını Şekil 3.7.'de hidrolik presi ve Şekil 3.8.'de tüm soğuk sıkma sistemi görülmektedir. Ayrılan uçucu yağ numune kabına alınarak analiz edilene kadar -21°C 'de saklanmıştır.



Şekil 3.6 : Soğuk sıkma hücresinin görünüşü



Şekil 3.7 : Hidrolik pres cihazı



Şekil 3.8 : Soğuk sıkma sistemi (hücre ve pres)

3.2.2. Süperkritik CO₂ Ekstraksiyonu

Deneysel Süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SPEED-SFE) düzeneğinde yapılmıştır. Şekil 3.9'de gösterilen düzenek üç ana bölümden oluşmaktadır: Maksimum CO₂ akış hızı 8 L/dak olan ve maksimum basıncı 300 Bar olan şırıngalı pompa (Speed-SFE, şırıngalı pompa); 600 bar basınca dayanıklı çelik ekstraktör (L=15 cm, D=1.5 cm, V=100 mL) ve ekstraksiyon ürününün toplandığı bölüm. Örnek kabuklarının flavedo kısmını el rendesi ile rendelenerek meyveden ayrılmıştır. Daha sonra rendelenmiş kısım ekstraktöre yerleştirilerek deney sıcaklığı ve basıncı istenilen değerlere ayarlanarak CO₂ akış hızı yaklaşık 1 mL/dak olarak seçilmiştir ve ekstraksiyon önce 1 saat statik ardından 1 saat dinamik olmak üzere yapılmıştır. Elde edilen özüt etanol ile karıştırılmış ve mikrofiltrasyon işlemi uygulanarak uçucu kısım ayrılmıştır. Ayrılan özüt örnek kabına alınmış, Na₂SO₄ (susuz) ile kurutularak analiz edilene kadar -21°C'de saklanmıştır.



Şekil 3.9 : Applied separations markası SCFE deney düzeneği

3.2.3. Su Destilasyonu

Su destilasyonu denemeleri Şekil 3.10.'de görülen Clevenger cihazı ile yapılmıştır. Örnek kabuklarının flavedo kısmı el rendesi ile rendelenerek meyveden ayrılmıştır. Daha sonra rendelenmiş kısım, 1 litrelik balona alınarak üzerine destile su eklenmiştir. Kaynamaya başladıktan sonra destilasyon süresi 2 saat olarak belirlenmiştir çünkü işlem başladıktan 2-3 saat sonrasında uçucu yağ veriminde ve oksijenli bileşenlerin miktarında düşüş yaşanmaya başlar [113]. İki saatin sonunda Clevenger cihazının içinde biriken uçucu yağ pipet yardımıyla alınarak 20 dakika süresince 3000 devir/dak'da santrifüjlenmiştir. Ayrılan uçucu yağ örnek kabına alınarak Na₂SO₄ (susuz) ile kurutulmuş analiz edilene kadar -21°C'de saklanmıştır.



Şekil 3.10. Su destilasyonu sistemi ve Clevenger cihazının yakından görünüşü.

3.2.4. GC –MS Analiz Şartları

Uçucu fraksiyonda kantitatif sonuçlar için her örnek FID dedektörlü Thermo Finnigan TRACE GC markalı gaz kromatografisi cihazında analiz edilmiştir. Kolon olarak ZB1 (Dimetilpolisiloksan), Silika kapiler kolon (30 m x 0.25 mm) kullanılmıştır. Kromatografik data bilgisayarda analiz edilmiştir. Kolon sıcaklığı 40 °C'de 4 dk ve 3 °C/dk'lık artışla 220 °C son olarak da 220 °C'de 5 dk kalacak şekilde ayarlanmıştır. Enjeksiyon modu splitli seçilmiştir. Split oranı 1:20 olarak ayarlanmıştır. Enjektör ve dedektör sıcaklıkları 250 °C'dir. Taşıyıcı gaz olarak akış hızı 1 mL/dk olan He gazı kullanılmıştır. Enjeksiyon hacmi 1 µL'dir ve yağ örneği 1/10 oranında hekzan ile

seyreltilmiştir. Kantitatif bileşim, pik alanı normalizasyonu ile bulunmuş ve her bileşenin yanıt faktörü 1'e eşit kabul edilmiştir.

Uçucu bileşenlerin tanımlanması için her örnek Thermo Finnigan DSQ markalı EI iyon dedektörüyle analiz edilmiş ve X-Calibur (Versiyon1.4) yazılımıyla Nist ve Wiley ticari spektral kütüphanelerinde tarama yapılmıştır. Örnekler aynı kolon ve GC/FID şartları kullanılarak analiz edilmiştir. Ayrıca arayüz sıcaklığı 250 °C, iyon kaynağı sıcaklığı 220 °C ve iyonizasyon enerjisi 70 eV'dur.

3.2.5. Bileşenlerin Tanımlanması

Her bir uçucu yağ bileşeni, lineer interpolasyon ile n-Alkanların (C₈-C₁₈) apolar kolonda homolog serilerinin tutulma zamanlarının saptanarak GC alıkonma indislerinin (RI) karşılaştırılması ile tanımlanmıştır. Bu bileşenler NIST ve WILEY spektrum kütüphanelerinde karşılaştırılmış ve bununla beraber kütle spektrumları da Adams, Masada, Kubeczka ve Formáček spektrum atlaslarıyla karşılaştırılarak tespit edilmiştir[114-116]. Bu amaçla kullanılan NIST kütüphanesi mass spektrumları Ekler-B bölümünde, ürünlerin MS kromatogramları Ekler -A bölümünde verilmiştir. Tüm analizler hata oranı % 0.1 olacak şekilde üç kere tekrarlanmıştır.

3.2.6. GC Analiz Şartları

Meyvelerin olgunlaşma süreci içerisindeki limonen ve linalool oranlarının değişimlerini incelemek amacı ile yapılan çalışmaların analizleri Perkin Elmer Markalı FID dedektörlü Clarius 500 GC ile gerçekleştirilmiştir. Kolon olarak VB-5 (Metilpolisiloksan), Silika kapiler kolon (30 m x 320 µm x 1 mm) kullanılmıştır. Kromatografik datalar bilgisayarda analiz edilmiştir. Kolon sıcaklığı 70 °C'den 15 °C/dk'lık artışla 150 °C'ye, 40 °C/dk'lık artışla 200 °C'ye çıkartılmış olup 200 °C'de 2 dk bekletilecektir. şekilde ayarlanmıştır. Enjeksiyon modu splitsiz seçilmiştir. Enjektör ve dedektör sıcaklıkları 270 °C'dir. Taşıyıcı gaz olarak akış hızı 1 mL/dk olan H₂ ve Kuru Hava gazı kullanılmıştır. Limonen ve Linalool miktarlarının belirlenmesi için hazırlanan kalibrasyon eğrilerinin R² değerleri sırasıyla 0,9984 ve 0,9994'dür.

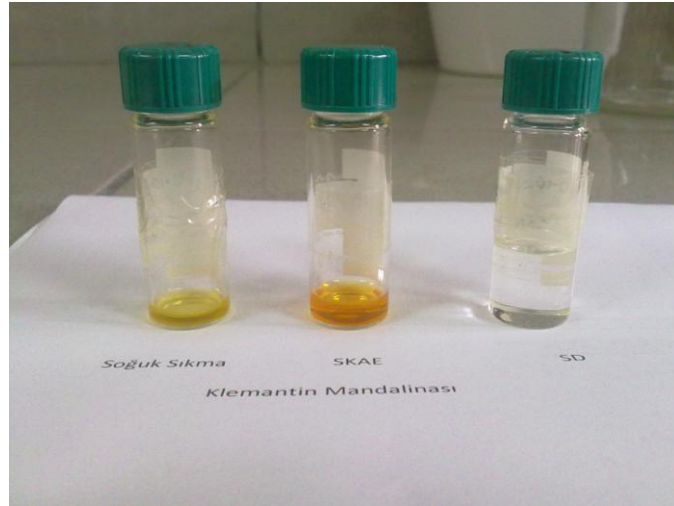
4. BULGULAR

4.1. KLEMANTİN MANDALİNASI

Klemantin mandalinasına SS, SCFE ve SD yöntemleri uygulanarak elde edilen uçucu yağ ve özüt verimleri hesaplanmıştır. Verim hesaplamaları Denklem 4.1'e göre yapılmış olup sonuçlar 3 denemenin verileri toplanıp ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Verim} = \frac{\text{Elde edilen özüt (g) veya uçucu yağ (g)}}{\text{Yaş numune kabuğu (g)}} * 100 \quad (4.1)$$

Verimler sırasıyla % 0.50, % 3.06 ve % 2.29 olarak bulunmuştur. Klemantin mandalinalarına uygulanan SS, SCFE ve SD yöntemleri sonucunda elde edilen ürünler Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Tablo 4.1'de bu ürünlerin kimyasal bileşenlerinin GC-MS analizi sonuçları % olarak tespit edilmiş, Şekil 4.2'de bileşen grupları olan seskiterpen hidrokarbonlar, karbonil bileşenleri, alkoller ve esterler karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : Klemantin mandalinası örneklerine uygulanan SS, SCFE ve SD sonucunda elde edilen ürünler.

Tablo 4.1 : SS, SCFE ve SD yöntemleri uygulanarak Klemantin mandalina kabuklarından elde edilen ürünlerin kimyasal bileşimleri (% w/w)

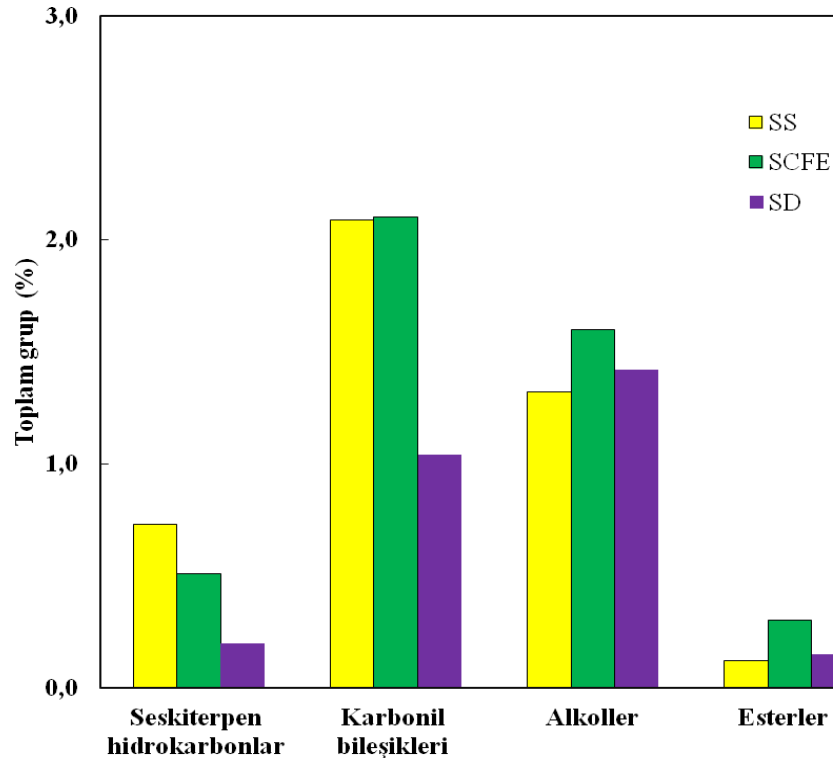
Pik No	Bileşen Adı	SS	SCFE	SD
1	α -tujen	e	e	e
2	α -pinen	1.27	0.91	0.90
3	kamfen	e	e	e
4	sabinen	0.83	0.98	0.77
5	β -pinen	0.05	e	e
6	mirsen	4.64	3.77	4.22
7	oktanal	0.44	0.28	0.07
8	α -fellandren	0.05	0.06	0.05
9	δ -3-karen	0.21	0.08	0.06
10	α -terpinen	0.05	e	e
11	p-simen	0.05	e	e
12	limonen	88.12	89.28	90.75
13	(Z)- β -osimen	-	e	e
14	(E)- β -osimen	e	0.05	0.05
15	γ -terpinen	0.05	e	0.10
16	<i>cis</i> -sabinen hidrat	e	e	-
17	oktanol	0.05	0.07	0.06
18	terpinolen	0.05	e	e
19	linalool	1.02	1.24	1.15
20	nonanal	e	e	e
21	<i>trans</i> -p-menta-2,8-dien-1-ol	0,05	e	-
22	<i>cis</i> -limonen oksit	0.10	0.06	0.05
23	<i>trans</i> -limonen oksit	0.07	0.05	0.05

24	sitronellal	0.08	0.10	0.06
25	nonanol	e	e	-
26	terpinen-4-ol	e	e	0.08
27	α -terpineol	0.15	0.24	0.13
28	dekanal	0.71	0.72	0.49
29	oktil asetat	e	e	e
30	sitronellol	e	e	e
31	<i>cis</i> -karveol	e	e	-
32	neral	e	e	e
33	karvon	0.08	0.05	e
34	linalil asetat	e	0.14	0.05
35	geranial	e	e	e
36	perillaldehit	0.05	0.10	0.05
37	perillalkol	e	e	-
38	<i>cis-p</i> -menta-1-en-9-ol	e	e	-
39	(E,E)-2,4-dekadienal	e	e	-
40	piperitenon	0.05	0.06	e
41	α -terpinil asetat	e	e	e
42	sitronellil asetat	e	e	e
43	neril asetat	0.06	0.08	0.05
44	<i>cis</i> -carvil asetat	e	e	-
45	α -kopaen	0.10	0.08	e
46	geranil asetat	0.06	0.08	0.05
47	β -kubeben	0.10	0.07	e
48	β -elemen	0.05	e	-

49	dodekanal	0.18	0.14	0.11
50	(E)-karyofillen	0.05	e	e
51	β -gurjunen	0.08	0.05	e
52	α -humulen	e	e	-
53	(E)- β -farnesen	0.11	0.09	0.05
54	(E)-2-dodekenal	0.05	e	-
55	γ -muurolen	e	e	e
56	germakren D	e	e	-
57	valencen	e	e	-
58	bisiklogermakren	e	e	-
59	(E, E)- α -farnesen	0.18	0.13	0.05
60	δ -kadinen	0.06	0.09	0.05
61	elemol	e	e	-
62	(E)-nerolidol	0.05	0.05	e
63	dodekanoik asit	e	e	-
64	tetradekanal	e	e	-
65	tetradekanol	e	e	-
66	β -sinensal	0.10	0.10	0.08
67	α -sinensal	0.30	0.55	0.18
68	nootkaton	0.05	0.06	e
	Toplam hidrokarbonlar	96.10	95.64	97.10
	Monoterpen hidrokarbonlar	95.37	95.13	96.09
	Seskitерpen hidrokarbonlar	0.73	0.51	0.20

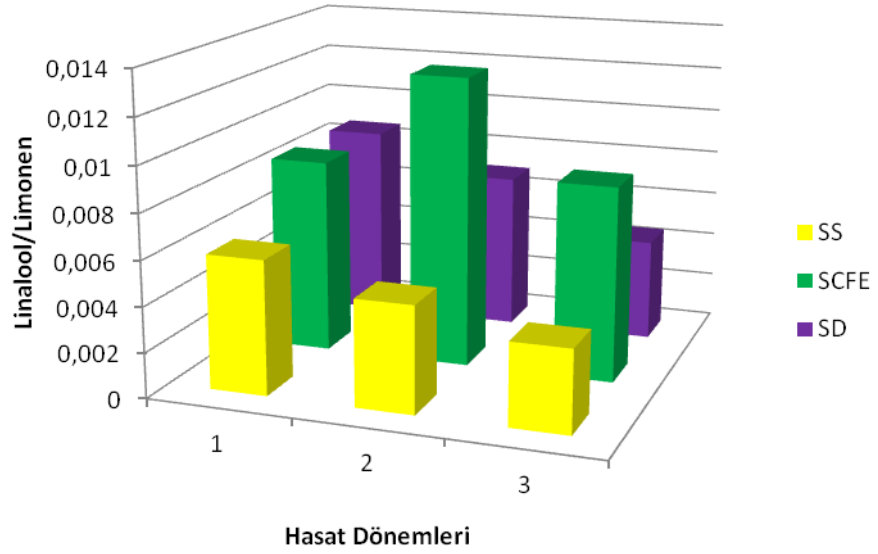
	Oksijenli bileşikler	3.70	4.11	2.71
	Karbonil bileşikleri	2.09	2.10	1.04
	Alkoller	1.32	1.60	1.42
	Esterler	0.12	0.30	0.15
	Oksitler	0.17	0.11	0.10

e: eser, $e < 0.05$



Şekil 4.2 : SS, SCFE ve SD yöntemleri uygulanarak Klemantin mandalina kabuklarından elde edilen ürünlerin grup bileşenlerinin karşılaştırılması.

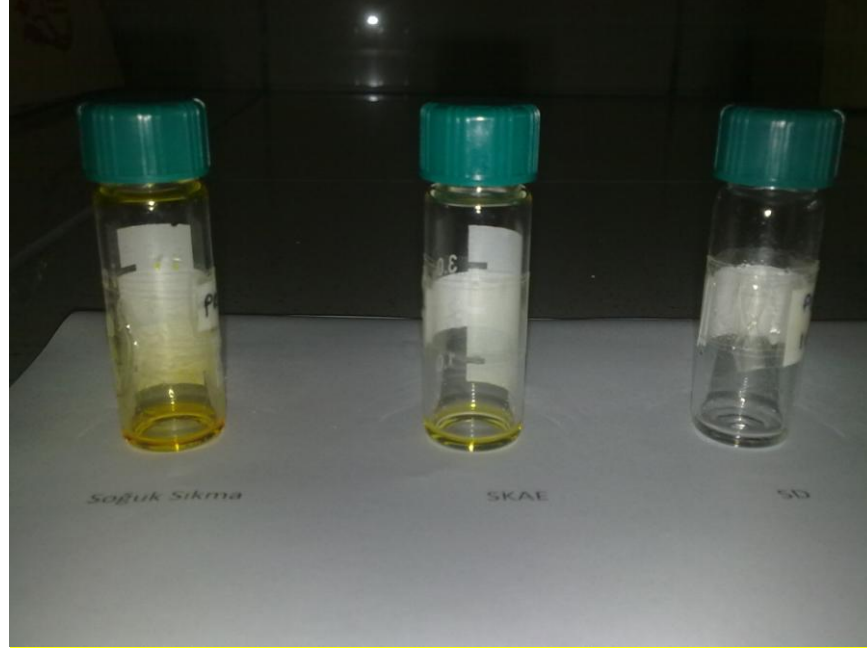
Meyve olgunlaşma süreci boyunca linalool/limonen oranı değişimini gözlemlemek amacıyla farklı hasat tarihlerinde toplanan klemantin mandalinalarına uygulanan GC analizi sonuçları Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3 : Farklı hasat dönemlerinde toplanan Klemantin mandalinası ürünlerindeki linalool/limonen oranı değişimleri (1. Hasat dönemi :10.11.2010, 2. Hasat dönemi:01.12.2010, 3. Hasat dönemi:16.12.2010)

4.2. ALANYA DİLİMLİSİ PORTAKALI

Alanya dilimli portakallarına uygulanan SS, SCFE ve SD yöntemleri sonucunda elde edilen ürünler Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Tablo 4.2'de ürünlerin kimyasal bileşimlerinin GC-MS analiz sonuçları % olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.5'de seskiterpen hidrokarbonlar, karbonil bileşenleri, alkoller ve esterler karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Alanya dilimli portakalından SS, SCFE ve SD yöntemleriyle elde edilen özütlerin verimleri sırasıyla % 0.45, % 3.69 ve % 4.02 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.4 : Alanya dilimli portakalı örneklerine uygulanan SS, SCFE ve SD sonucunda elde ürünler.

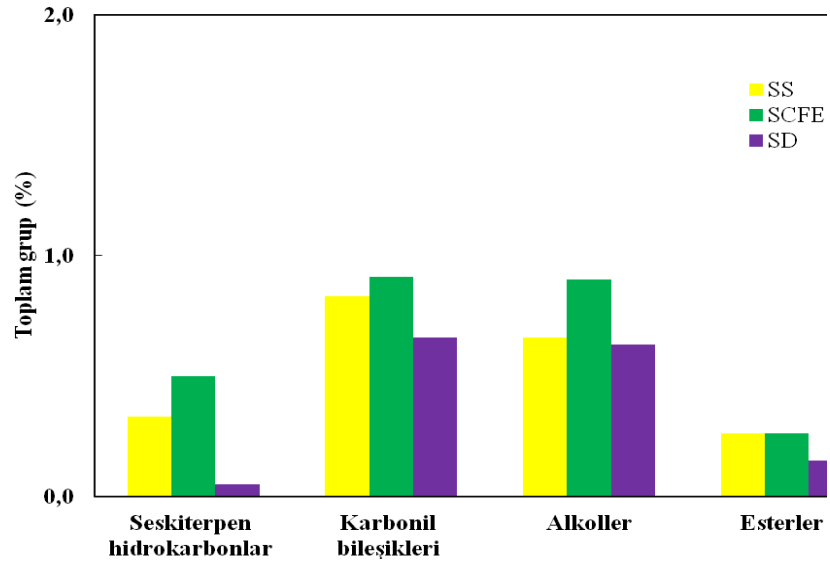
Tablo 4.2 : SS, SCFE ve SD yöntemleri uygulanarak Alanya dilimli portakal kabuklarından elde edilen ürünlerin kimyasal bileşimleri (% w/w)

Pik No	Bileşen Adı	SS	SCFE	SD
1	α -thujen	e	e	e
2	α -pinen	0.81	0.61	0.61
3	kamfen	e	e	e
4	sabinen	0.85	0.73	0.41
5	β -pinen	0.08	0.05	0.05
6	mirsen	1.57	1.48	1.71
7	oktanal	0.11	0.10	0.08
8	α -fellandren	0.06	0.05	0.06
9	δ -3-karen	0.12	0.08	0.05
10	α -terpinen	0.05	0.05	e
11	p-simen	e	e	e

12	limonen	93.99	94.16	95.26
13	(Z)- β -osimen	e	e	e
14	(E)- β -osimen	e	e	e
15	γ -terpinen	0.07	0.06	0.06
16	oktanol	0.07	0.06	0.05
17	terpinolen	0.06	0.05	e
18	linalool	0.25	0.50	0.37
19	nonanal	0.06	0.08	e
20	<i>cis</i> -limonen oksit	e	e	e
21	<i>trans</i> -limonen oksit	e	e	e
22	sitronellal	0.05	0.05	0.05
23	terpinen-4-ol	0.05	0.05	0.05
24	α -terpineol	0.07	0.08	0.06
25	dekanal	0.35	0.40	0.31
26	nerol	0.05	0.06	0.05
27	neral	0.07	0.08	0.06
28	geraniol	0.06	0.05	0.05
29	geranial	0.12	0.13	0.11
30	undekanal	0.07	0.07	0.05
31	α -terpinil asetat	0.06	0.06	e
32	sitronellil asetat	0.05	0.05	e
33	neril asetat	0.06	0.06	0.06
34	α -kopaen	0.06	0.06	e
35	geranil asetat	0.09	0.09	0.09
36	<i>cis</i> - α -bergamoten	e	0.05	e

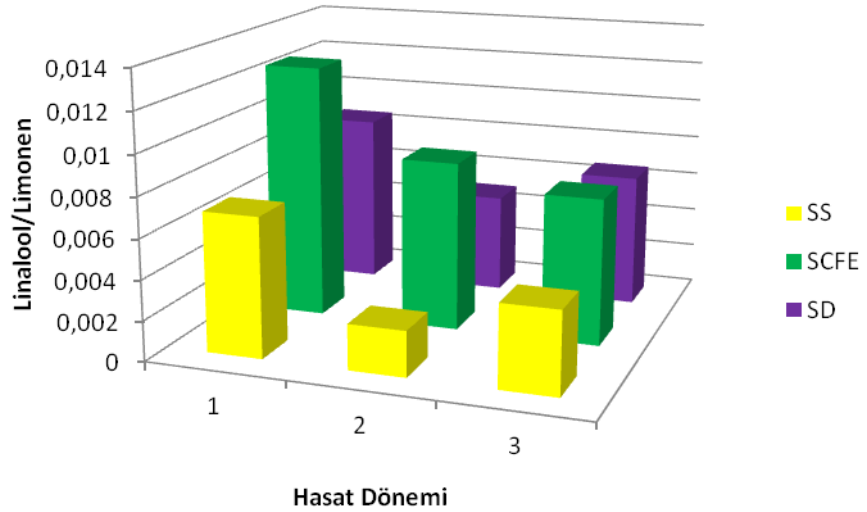
37	(β)-karyofillen	0.05	0.06	e
38	trans- α -bergamoten	e	0.05	e
39	(Z)- β -farnesen	0.12	0.12	0.05
40	α -humulen	0.05	0.05	e
41	(E, E)- α -farnesen	e	0.06	e
42	germakren D	0.05	0.05	-
43	β -bisabolen	e	e	e
44	δ -kadinen	e	e	-
45	(Z)-nerolidol	0.06	0.05	e
46	spathulenol	0.05	0.05	e
47	karyofilen oksit	0.05	0.05	-
48	β -sinensal	e	e	e
	Toplam hidrokarbonlar	98.10	97.82	98.26
	Monoterpen hidrokarbonlar	97.77	97.32	98.21
	Seskitерpen hidrokarbonlar	0.33	0.50	0.05
	Oksijenli bileşikler	1.80	2.12	1.44
	Karbonil bileşikleri	0.83	0.91	0.66
	Alkoller	0.66	0.90	0.63
	Esterler	0.26	0.26	0.15
	Oksitler	0.05	0.05	0.00

e: eser, e<0.05



Şekil 4.5 : SS, SCFE ve SD yöntemleri uygulanarak Alanya dilimlisi portakalı kabuklarından elde edilen ürünlerin grup bileşenlerinin karşılaştırılması.

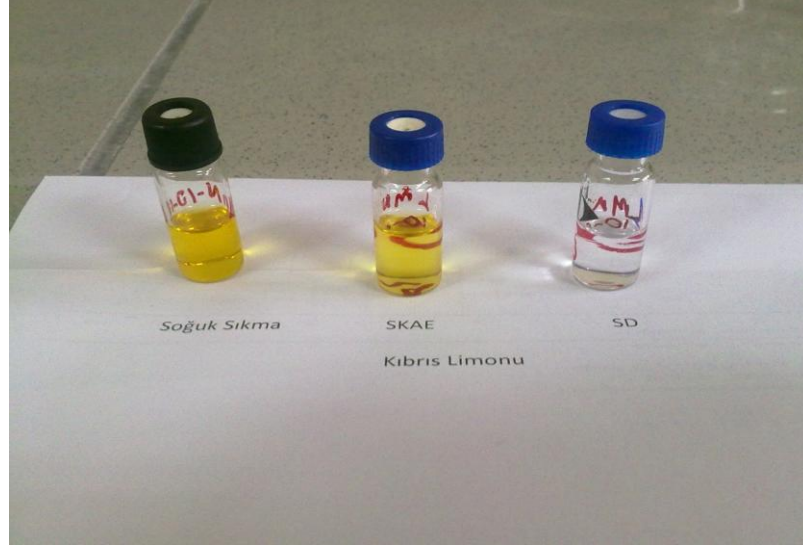
Meyve olgunlaşma süreci boyunca linalool/limonen değişimini gözlemlemek amacıyla farklı hasat tarihlerinde toplanan Alanya dilimlisi portakallarına uygulanan GC analizi sonucu Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 : SS, SCFE ve SD metodlarıyla elde edilen ve farklı hasat dönemlerinde toplanan Alanya Dilimlisi portakalı ürünleri içerisindeki linalool/limonen oranı değişimi (1. Hasat dönemi :01.12.2010, 2. Hasat dönemi:16.12.2010, 3. Hasat dönemi:06.01.2010)

4.3. KIBRIS LİMONU

Kıbrıs limonlarına uygulanan SS, SCFE ve SD yöntemleri sonucunda elde edilen ürünler Şekil 4.7’de görülmektedir. Bu ürünlerin verimleri sırasıyla % 0.88, % 3.31 ve % 4.34 olarak bulunmuştur. Tablo 4.3’de ürünlerin kimyasal bileşenlerinin GC-MS analizi sonuçları % olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.8’de seskiterpen hidrokarbonlar, karbonil bileşenleri, alkoller, ve esterler karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.7 : Kıbrıs limonu örneklerine uygulanan SS, SCFE ve SD sonucunda elde ürünler.

Tablo 4.3 : SS, SCFE ve SD yöntemleri uygulanarak Kıbrıs limonu kabuklarından elde edilen ürünlerin kimyasal bileşimleri (% w/w)

Pik No	Bileşen Adı	SS	SCFE	SD
1	α -thujen	0.29	0.27	0.27
2	α -pinen	1.27	0.98	0.98
3	kamfen	e	e	e
4	sabinen	1.48	1.21	1.09
5	β -pinen	6.72	6.61	6.60

6	mirsen	1.59	1.55	1.73
7	oktanal	0.08	0.05	0.05
8	α -fellandren	e	e	e
9	δ -3-karen	0.20	0.10	0.07
10	α -terpinen	0.05	0.06	0.05
11	p-simen	1.23	0.87	0.87
12	limonen	70.36	71.81	72.48
13	(Z)- β -osimen	0.07	0.08	0.07
14	(E)- β -osimen	0.17	0.17	0.16
15	γ -terpinen	8.91	8.72	8.88
16	terpinolen	0.53	0.52	0.23
17	<i>trans</i> -sabinen hidrat	0.08	0.08	0.05
19	linalool	0.15	0.28	0.13
20	nonanal	0.08	0.10	e
21	<i>cis</i> -limonen oksit	0.05	0.05	0.05
22	<i>trans</i> -limonen oksit	e	e	e
23	sitronellal	0.07	0.07	0.07
24	terpinen-4-ol	0.05	0.08	0.08
25	α -terpineol	0.06	0.11	0.15
26	dekanal	0.07	0.07	0.05
27	nerol	0.07	0.07	0.07
28	neral	0.65	0.71	0.68
29	geraniol	0.07	0.08	0.08
30	geranial	0.97	1.13	0.99
31	undekanal	e	e	e

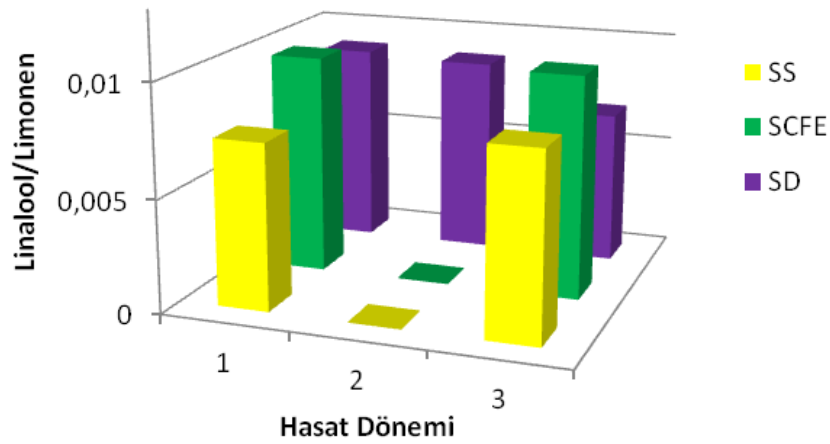
32	sitronellil asetat	e	e	-
33	neril asetat	1.28	1.25	1.21
34	geranil asetat	0.56	0.61	0.59
35	cis- α -bergamoten	e	e	e
36	β -karyofillen	0.55	0.61	0.39
37	trans- α -bergamoten	0.62	0.65	0.41
38	α -humulen	e	e	e
39	(E)- β -farnesen	e	e	e
40	germakren D	e	e	-
41	bisiklogermakren	e	e	-
42	(E, E)- α -farnesen	e	e	e
43	β -bisabolen	1.41	1.42	1.22
44	spatulenol	0.05	0.05	0.05
45	karyofillen oksit	0.05	0.05	-
	Toplam hidrokarbonlar	95.45	95.63	95.50
	Monoterpen hidrokarbonlar	92.87	92.95	93.48
	Seskiterpen hidrokarbonlar	2.58	2.68	2.02
	Oksijenli bileşikler	4.39	4.48	4.12
	Karbonil bileşikleri	1.92	2.13	1.84
	Alkoller	0.53	0.39	0.43
	Esterler	1.84	1.86	1.80
	Oksitler	0.10	0.10	0.05

e: eser, e<0.05



Şekil 4.8 : SS, SCFE ve SD yöntemleri uygulanarak Kıbrıs limonu kabuklarından elde edilen ürünlerin grup bileşenlerinin karşılaştırılması.

Meyve olgunlaşma süreci boyunca linalool/limonen değişimini gözlemlemek amacıyla farklı hasat tarihlerinde toplanan Kıbrıs limonlarına uygulanan GC analizi sonucu Şekil 4.9'da verilmiştir.

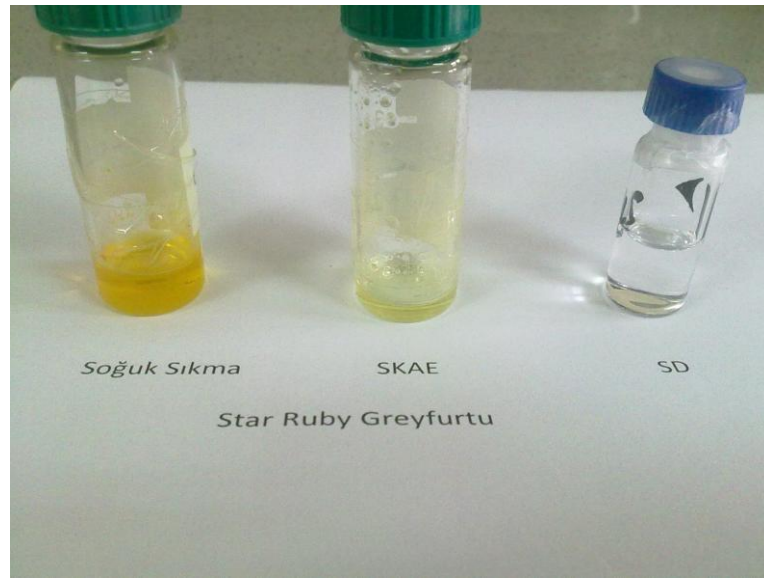


*2. Hasat dönemi SS, SCFE deneyleri numune yetmediği için yapılamamıştır.

Şekil 4.9 : SS, SCFE ve SD yöntemleriyle elde edilen ve farklı hasat dönemlerinde toplanan Kıbrıs limonu ürünleri içerisindeki linalool/limonen oranı değişimi (1. Hasat dönemi :01.12.2010, 2. Hasat dönemi:16.12.2010, 3. Hasat dönemi:06.01.2010)

4.4. STAR RUBY GREYFURTU

Star Ruby greyfurtuna uygulanan SS, SCFE ve SD yöntemleri sonucunda elde edilen ürünler Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Bu ürünlerin verimleri sırasıyla %0.14, %2.25 ve %1.33 olarak bulunmuştur. Tablo 4.4'de ürünlerin kimyasal bileşenlerinin GC-MS analizi sonuçları % olarak bulunmuştur. Şekil 4.11'de seskiterpen hidrokarbonlar, karbonil bileşenleri, alkoller ve esterler karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.10 : Star Ruby greyfurtu numunelerine uygulanan SS, SCFE ve SD sonucunda elde edilen ürünler.

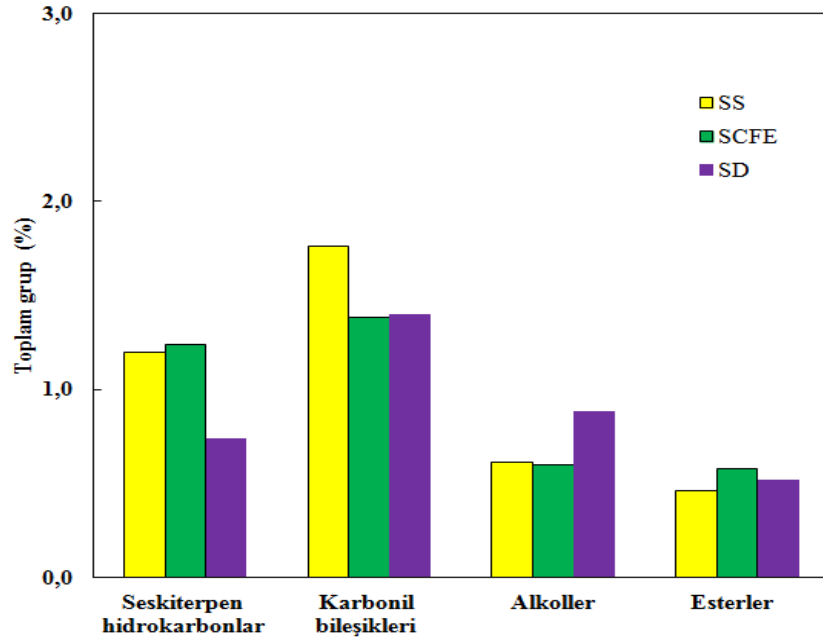
Tablo 4.4 : SS, SCFE ve SD yöntemleri uygulanarak greyfurt kabuklarından elde edilen ürünlerin kimyasal bileşimleri (% w/w)

Pik No	Bileşen Adı	SS	SCFE	SD
1	α -pinen	1.08	0.77	0.77
2	sabinen	0.06	0.06	0.06
3	β -pinen	0.66	0.64	0.65
4	mirsen	2.44	2.56	2.72

5	oktanal	0.31	0.32	0.23
6	α -felandren	e	e	e
7	α -terpinen	e	e	e
8	limonen	91.12	91.75	91.79
9	γ -terpinen	0.19	0.17	0.18
10	oktanol	0.06	0.06	0.16
11	terpinolen	e	e	e
12	linalool	0.36	0.35	0.47
13	nonanal	0.06	0.06	0.05
14	<i>cis</i> -limonen oksit	0.13	0.13	0.11
15	<i>trans</i> -limonen oksit	0.08	0.08	e
16	sitronellal	0.06	0.05	0.05
17	terpinen-4-ol	e	e	0.08
18	α -terpineol	0.19	0.19	0.25
19	dekanal	0.59	0.63	0.75
20	<i>cis</i> -karveol	e	e	-
21	neral	0.08	0.11	0.14
22	geraniol	e	e	e
23	geranial	0.14	0.15	0.18
24	sitronellil asetat	e	e	e
25	neril asetat	0.33	0.35	0.35
26	α -kopaen	0.17	0.19	0.05
27	geranil asetat	0.13	0.23	0.17
28	β -kubeben	0.17	0.17	0.11

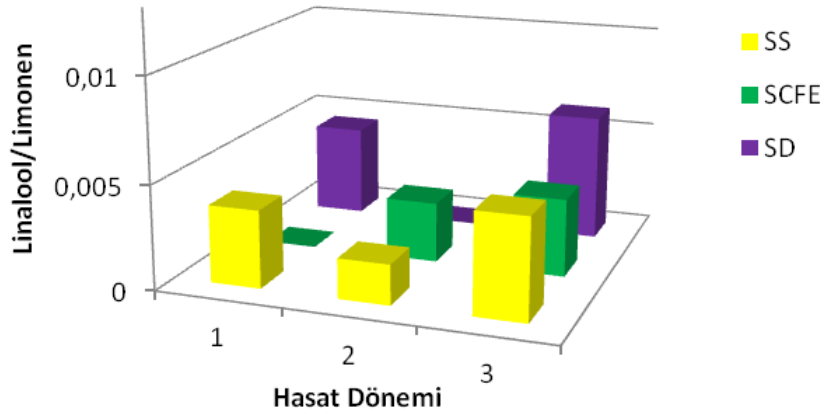
29	β -karyofillen	0.38	0.36	0.24
30	α -humulen	0.11	0.14	0.10
31	germakren D	0.07	0.06	e
32	bisiklogermakren	0.06	0.06	e
33	δ - kadinen	0.24	0.26	0.24
34	(E)-nerolidol	e	e	e
35	nootkaton	0.06	0.06	-
	Toplam hidrokarbonlar	96.75	97.19	96.91
	Monoterpen hidrokarbonlar	95.55	95.95	96.17
	Seskiterpen hidrokarbonlar	1.20	1.24	0.74
	Oksijenli bileşikler	3.04	2.77	2.91
	Karbonil bileşikleri	1.76	1.38	1.40
	Alkoller	0.61	0.60	0.88
	Esterler	0.46	0.58	0.52
	Oksitler	0.21	0.21	0.11

e: eser, e<0.05



Şekil 4.11 : SS, SCFE ve SD yöntemleri uygulanarak Star Ruby greyfurtu kabuklarından elde edilen ürünlerin grup bileşenlerinin karşılaştırılması

Meyve olgunlaşma süreci boyunca linalool/limonen oranı değişimini gözlemek amacıyla farklı hasat tarihlerinde toplanan Star Ruby greyfurtlarına uygulanan GC analizi sonucu Şekil 4.12’de verilmiştir.



*1. Hasat dönemi SCFE ve 2. Hasat dönemi SD deneyleri numune yetmediği için yapılamamıştır.

Şekil 4.12 : SS, SCFE ve SD yöntemleriyle elde edilen ve farklı hasat dönemlerinde toplanan Star Ruby greyfurtu ürünleri içerisindeki linalool/limonen değişimi (1. Hasat dönemi :01.12.2010, 2. Hasat dönemi:16.12.2010, 3. Hasat dönemi:06.01.2010)

4.5. BERGAMUT

Şekil 4.13’de SCFE yöntemi ile bergamut kabuklarından elde edilen özüt görülmektedir. Tablo 4.5’de ise SCFE metodu ile elde edilen özütünün kimyasal bileşiminin literatürde daha önce Kırbaşlar ve diğ.(2001) [81] tarafından çalışılmış olan SS ve su buharı destilasyonu (SBD) metodlarıyla elde edilen uçucu yağ bileşimleriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.14’de seskiterpen hidrokarbonlar, karbonil bileşenleri, alkoller ve esterler karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.13 : SCFE yöntemi ile elde edilen bergamut özütü.

Tablo 4.5 : SS, SCFE ve SBD yöntemleri uygulanarak bergamut kabuklarından elde edilen ürünlerin kimyasal bileşimleri (% w/w)

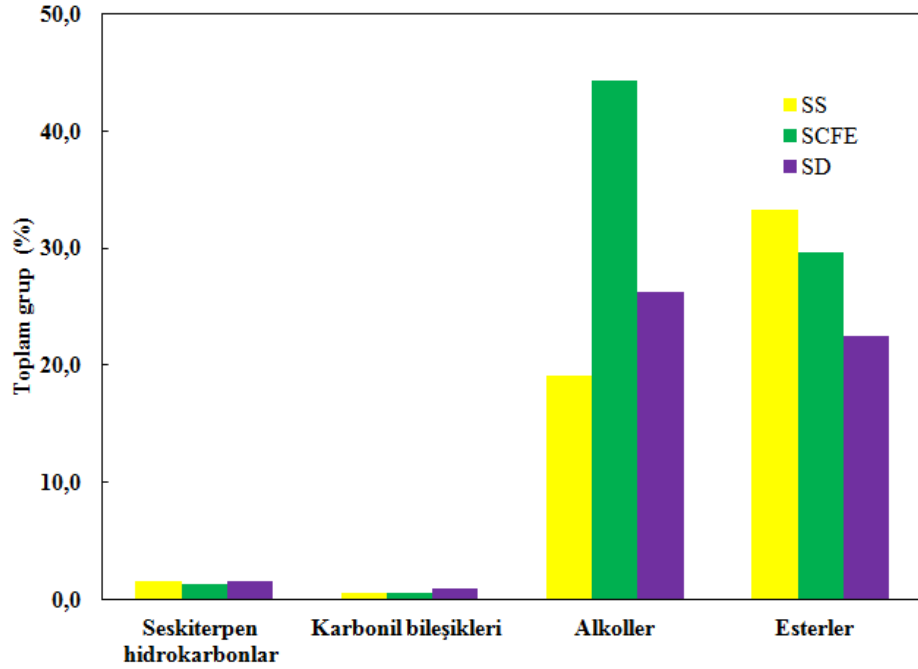
Pik No	Bileşen Adı	SS[82]	SCFE	SBD[82]
1	α -tujen	0.1	0.08	0.2
2	α -pinen	0.5	0.44	0.9
3	kamfen	e	e	e
4	sabinen	0.3	0.11	0.5
5	β -pinen	2.7	2.12	3.8
6	mirsen	1.2	0.95	2.3

7	oktanal	-	e	-
8	α -felandren	-	e	0.1
9	heksil asetat	0.1	0.11	0.1
10	δ -3-karen	-	e	-
11	α -terpinen	0.2	0.10	0.7
12	p-simen	0.1	0.22	e
13	m-simen	-	-	e
14	limonen	36.4	16.43	33.2
15	(Z)- β -osimen	e	0.07	-
16	(E)- β -osimen	0.3	1.56	0.3
17	γ -terpinen	5.1	1.82	6.5
18	1,8-sineol	e	-	e
19	oktanol	-	0.06	-
20	cis-sabinen hidrat	-	0.06	-
21	α -terpinolen	0.3	0.15	-
22	linalool	18.7	43.61	20.1
23	nonanal	e	e	-
24	1,3-divinil benzen	-	-	0.2
25	kamfor	-	-	0.1
26	sitronellal	e	e	e
27	terpinen-4-ol	e	0.10	0.5
28	α -terpineol	0.1	0.14	3.0
29	dekanal	e	0.07	-
30	oktil asetat	0.1	0.13	-
31	nerol	0.2	0.16	0.8
32	neral	0.4	0.32	-

33	linalil asetat	29.5	27.85	17.3
34	geraniol	-	0.14	1.7
35	geranial	e	e	0.8
36	linalil format	0.1	0.06	-
37	bornil asetat	e	0.06	0.1
38	nonil asetat	e	e	e
39	α -terpinil asetat	0.1	0.15	-
40	sitronellil asetat	0.1	0.07	e
41	neril asetat	0.7	0.87	2.1
42	geranil asetat	0.5	0.49	2.7
43	α -terpinil isobutirat	-	-	0.2
44	desil asetat	0.1	e	e
45	dodekanal	e	e	e
46	cis- α -bergamoten	e	e	0.4
47	(E)-karyofillen	0.3	0.35	0.3
48	trans- α -bergamoten	0.4	0.27	e
49	(Z)- β -farnesen	0.1	0.06	e
50	α -humulen	0.1	0.06	-
51	1-hidroksi linalool	0.1	-	-
52	cis- β -santalen	e	e	0.1
53	germakren D	e	e	-
54	β -bisabolen	0.6	0.52	0.8
55	(E)-nerolidol	0.1	0.06	-
56	α -bisabolol	e	e	-
57	nootkaton	0.1	0.09	-
	Toplam hidrokarbonlar	48.7	23.60	50.1

	Monoterpen hidrokarbonlar	47.2	22.34	48.5
	Seskiterpen hidrokarbonlar	1.5	1.26	1.6
	Oksijenli bileşikler	51.0	74.49	49.7
	Karbonil bileşikleri	0.6	0.48	0.9
	Alkoller	19.1	44.33	26.3
	Esterler	31.3	29.66	22.5

e: eser, e<0.05



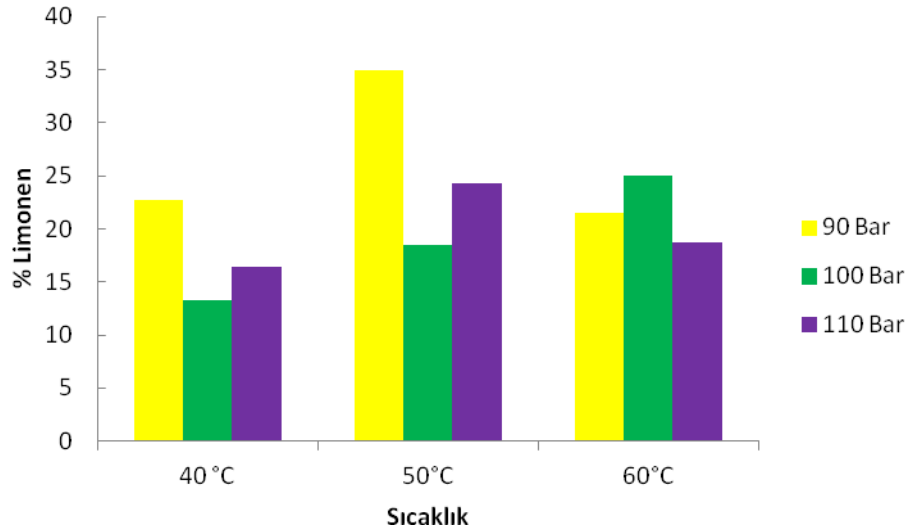
Şekil 4.14 : SS, SCFE ve SBD yöntemleriyle elde edilen bergamut örnek ürünleri içerisindeki grup bileşenlerinin karşılaştırılması

Tablo 4.6’da Bergamut kabuklarına uygulanan SCFE deney sonuçları verilmiştir. Deneyler 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Her bir sıcaklık için 90, 100 ve 110 Bar basınçta çalışılmıştır. CO₂ akış hızı (1 mL/dak) sabit olarak alınmıştır. Herbir deney için % verim, % limonen, % linalool miktarları GC’de belirlenmiştir.

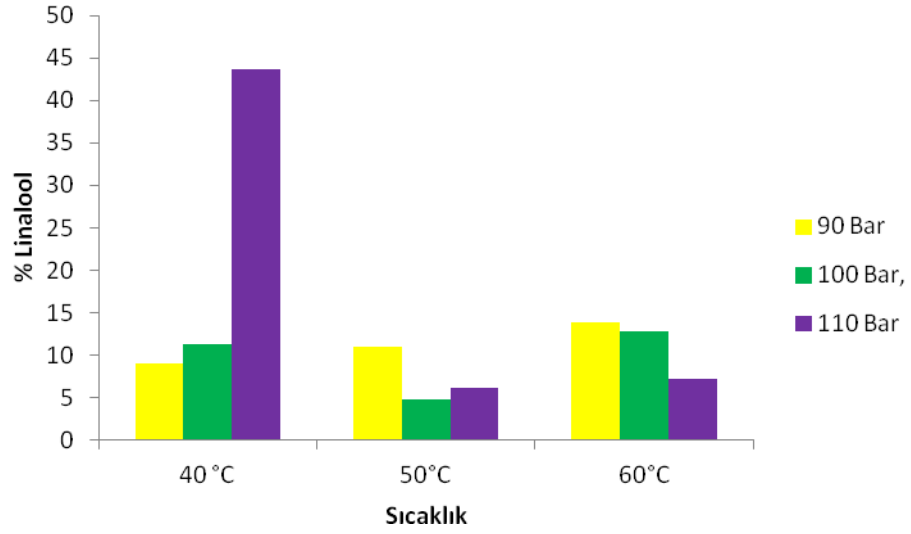
Tablo 4.6 : SCFE işletme şartlarına göre % verim, %limonen ve % linalool miktarlarının değişimi

Sıcaklık (°C)	Basınç (Bar)	% Verim	(%) limonen	(%) linalool
40	90	1.99	22.71	9.09
	100	6.09	13.28	11.33
	110	1.52	16.43	43.61
50	90	5.7	34.94	10.97
	100	4.20	18.49	4.72
	110	2.12	24.34	6.16
60	90	3.02	21.52	13.89
	100	2.155	24.97	12.86
	110	3.38	18.74	7.15

SCFE ile elde edilen bergamut özütlerinin içerisindeki % limonen ve % linalool değişimleri sırasıyla Şekil 4.15 ve 4.16’da görülmektedir.



Şekil 4.15 : SCFE ile elde edilen bergamut kabuğu özütleri içerisindeki % limonen miktarı



Şekil 4.16 : SCFE ile elde edilen bergamut kabuğu özütleri içerisindeki % linalool miktarı

4.6. PORTAKAL ÖRNEKLERİ İÇİN YANIT YÜZEY METODU UYGULAMASI

Tablo 4.7’de Portakal örneklerine ait deney tasarımı ve bu tasarım sonucunda alınan cevaplar verilmiştir. Deneysel tasarım Mini Tab paket programı kullanılarak oluşturulmuştur. Şekil 4.17 ve 4.18’de sırasıyla 35, 45 ve 55 °C ve 80, 90 ve 100 Bar basınçta SCFE uygulanarak elde edilen özütler içerisindeki % limonen ve % linalool miktarları gösterilmiştir. Bu verilere göre proses cevabı olan % limonene ve % linalool ile proses değişkenleri olan basınç ve sıcaklık arasındaki ilişkiler şöyledir.

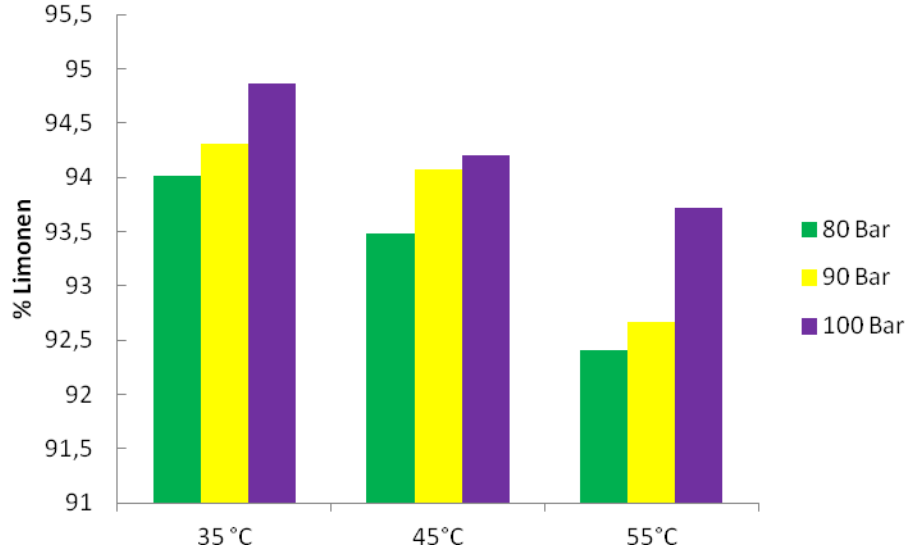
$$Y_{\text{Limonen}}=93,8492-0,7322X_1+0,4810X_2-0,2568X_1^2+0,1157X_1X_2 \quad (4.2)$$

$$Y_{\text{Linalool}}=0,6151+1,0923X_1-0,3762X_2-0,8073X_1^2-0,3680X_1X_2 \quad (4.3)$$

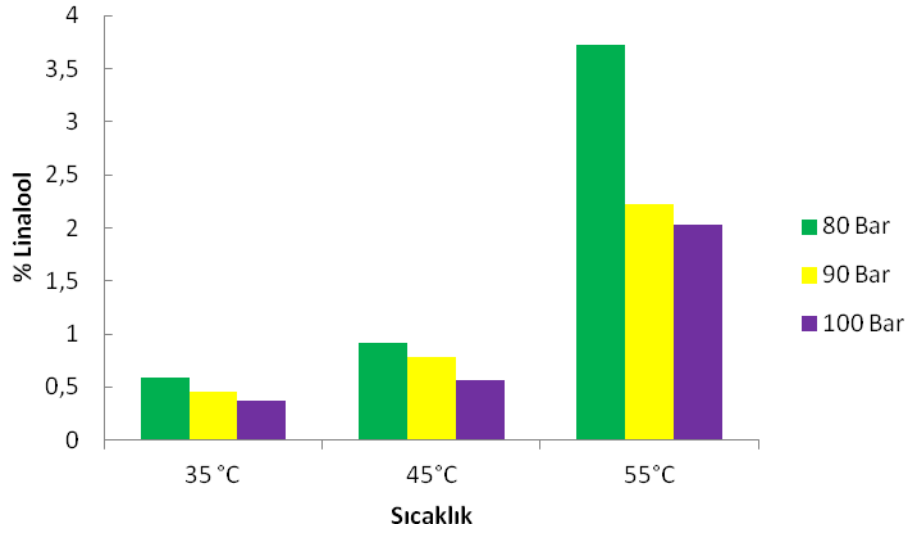
Bu polinom denklemlerine ait yanıt yüzey grafiği ve kontur plotları Y_{Limonen} için Şekil 4.19.a ve Şekil 4.19.b’de, Y_{Linalool} için ise Şekil 4.20.a ve Şekil 4.20.b’de verilmiştir. Minitab programından alınan çıktı ekranı ise Ekler-C bölümünde verilmiştir.

Tablo 4.7 : Portakal numunelerine uygulanan deney tasarımı

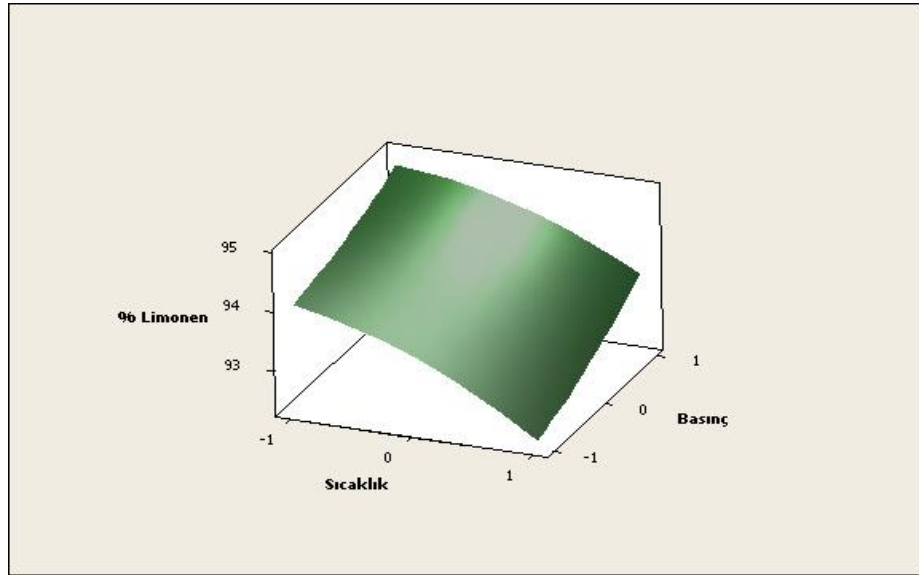
Deneme Sırası	Sıcaklık(°C) X ₁	Basınç (bar) X ₂	% Limonen	% Linalool
1	35	80	94.01	0.59
2	35	90	94.30	0.46
3	35	100	94.86	0.37
4	45	80	93.48	0.92
5	45	90	94.07	0.78
6	45	100	94.20	0.57
7	55	80	92.40	3.72
8	55	90	92.66	2.22
9	55	100	93.72	2.03



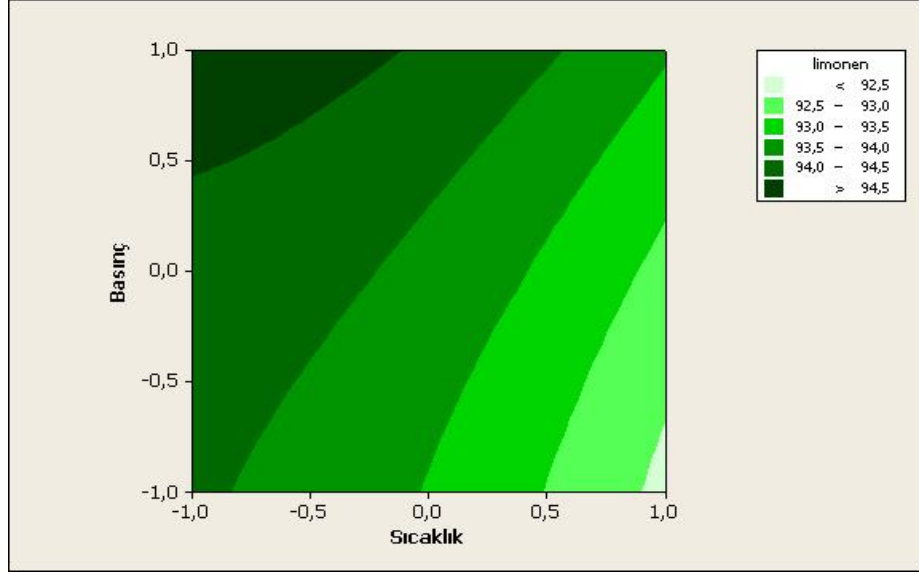
Şekil 4.17 : Portakal örneklerinin 35, 45 ve 55 °C ve 80, 90 ve 100 Bar basınçta SCFE uygulanarak elde edilen özütler içerisindeki % limonen oranı



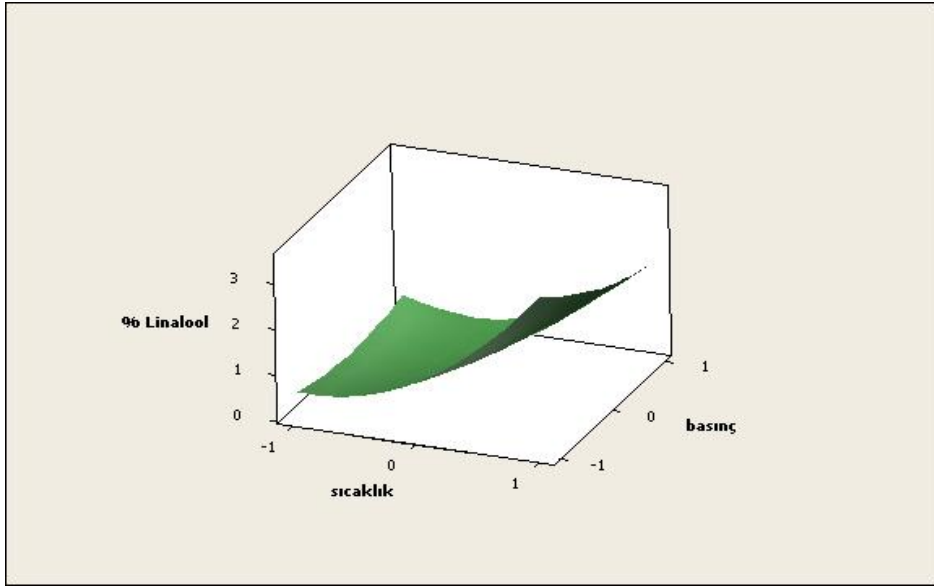
Şekil 4.18 : Portakal örneklerinin 35, 45 ve 55 °C ve 80, 90 ve 100 Bar basınçta SCFE uygulanarak elde edilen özütler içerisindeki % linalool oranı



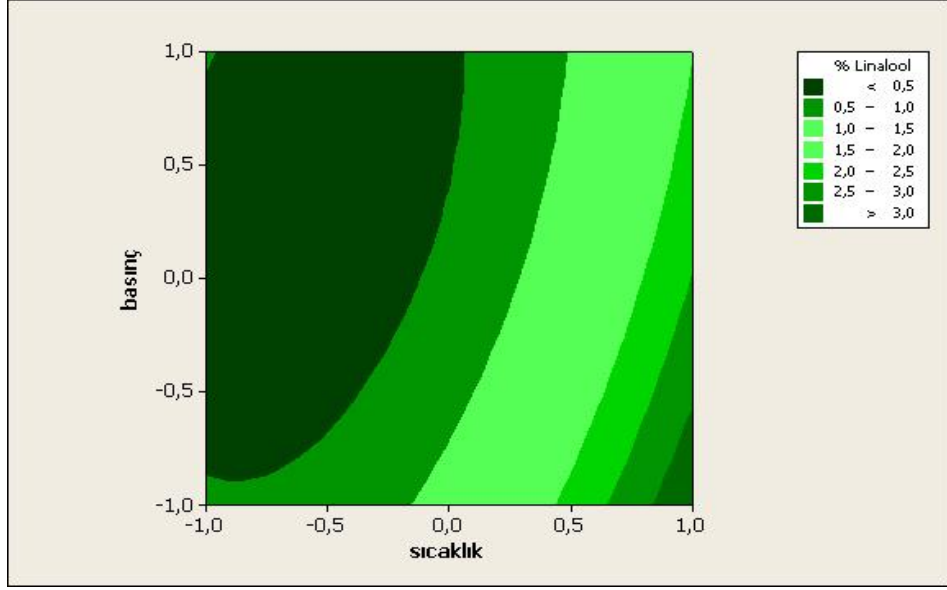
Şekil 4.19.a : Portakal örneklerinin % limonen yanıt yüzeyi



Şekil 4.19.b : Portakal örneklerinin % limonen yanıt yüzeyi kontur çizimi



Şekil 4.20.a : Portakal örneklerinin % linalool yanıt yüzeyi



Şekil 4.20.b : Portakal örneklerinin % linalool yanıt yüzeyi kontur çizimi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. KLEMANTİN MANDALİNASI

Klemantin türü mandalina kabuklarından SS, SCFE ve SD yöntemleriyle elde edilen ürünlerin GC/MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Her üç yonteme ait kalitatif ve kantitatif analiz sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Monoterpen hidrokarbonlar, uçucu fraksiyonun en fazla miktarını (% 95’den fazla) oluşturmaktadır. Ana bileşen limonen olmak üzere sırasıyla onu mirsen ve α -pinen izlemektedir. SS ile elde edilen uçucu yağda bu bileşenler sırasıyla % 88.12, % 4.64, ve % 1.27 iken SCFE özütünde sırasıyla % 89.28, % 3.77 ve % 0.91’dir. SD ile elde edilen uçucu yağda ise sırasıyla % 90.75, % 4.22, % 0.90’dır.

SS yöntemi ile elde edilen üründe toplam seskiterpen hidrokarbonlar % 0.73 iken SCFE % 0.51 olarak bulunmuştur. SD ürününde ise % 0.20 olarak bulunmuştur. Seskiterpen sınıfının ana bileşenleri her iki örnek içinde (E,E)- α -farnesen, (E)- β -farnesen, α -kopaen ve β -kubeben olmak üzere SS ürününde sırasıyla %0.18, % 0.11 ve % 0.10 oranında bulunurken SCFE ürününde sırasıyla %0.13, %0.09, %0.08 ve %0.07 olarak bulunmuştur. SD ürününde ise (E,E)- α -farnesen, (E)- β -farnesen sırasıyla % 0.05, % 0.05 iken , α -kopaen ve β -kubeben eser miktarda bulunmuştur.

Oksijenli bileşenler sınıfında karbonil bileşenleri; SS ve SCFE ürünlerinde % 2.1, SD ürününde ise % 1.04 oranında bulunmuştur. Başlıca aldehitler; dekanal, oktanal, α -sinensal ve dodekanaldir. Bu aldehitler SS ürününde sırasıyla % 0.71, % 0.44, % 0.30 ve % 0.18 oranında, SCFE özütünde % 0.72, % 0.28, % 0.55 ve % 0.14 oranında, SD özütünde ise sırasıyla % 0.49, % 0.07, % 0.18 ve % 0.11 olarak bulunmuştur.

SS ve SCFE ürünlerinde ester olarak yedi adet asetat bileşiği bulunmuştur. SS özütünde en çok neril ve geranil asetat (% 0.06) bulunurken SCFE özütünde ise % 0.14 oranında

ki linalil asetat miktarı en fazla olan bileşendir. SD özütünde ise 6 adet asetat bileşiği bulunmuş olup miktarı en fazla olan asetatlar linalil asetat, neril asetat ve geranil asetat (% 0.05) diğer asetat bileşenleri eser miktarda bulunurken cis- karvil asetat bulunamamıştır.

SS yöntemi ile elde edilen üründe cis-limonen oksit, trans-limonen oksit sırasıyla % 0.10 ve % 0.07 oranında bulunmuştur. SCFE de aynı bileşenler sırasıyla % 0.06 ve % 0.05 oranında iken SD ürünüde ise her iki bileşen % 0.05 oranında bulunmuştur.

SCFE yöntemiyle elde edilen üründe en önemli fark linalil asetat içeriğidir. Linalil asetat SS yöntemiyle eser miktarda bulunurken SCFE yönteminde % 0.14 oranında SD yönteminde ise % 0.05 oranında bulunmuştur. Ayrıca piperitenon bileşeni SS yöntemiyle elde edilen üründe % 0.05 iken SCFE % 0.06, SD ürünüde ise eser miktarda olmak üzere ilk defa Türkiye orijinli Klemantin kabuk ürünüde bulunmuştur.

Şekil 4.3'den görüleceği gibi her üç hasat döneminde linalol/limonen oranları SS ve SD yöntemleriyle elde edilen ürünlerde azalırken SCFE yönteminde önce artma sonra azalma olduğu belirlendi. SS ve SD ürünlerindeki linalol/limonen oranının meyvenin olgunlaşmasıyla azaldığını söyleyebiliriz. Bunun sebebinin Klamentin meyvalarının olgunlaşması ile genellikle limonen miktarında artma gözlemlenirken linalool miktarında azalma görülmesi olduğunu söyleyebiliriz [20]. Bu açıdan bakıldığında 1. Hasat döneminde elde edilen ürünlerin kaliteleri daha yüksektir. Ancak SCFE yöntemi ile elde edilen ürünlerde oksijenli bileşenler daha fazla miktarda ürüne geçtiği için 2. Hasat dönemi ürünüde kalitesinin yüksek olduğu söylenebilir.

5.2. ALANYA DİLİMLİSİ PORTAKALI

SS, SCFE ve SD yöntemlerine göre elde edilen ürünlerin bileşimlerinin kalitatif ve kantitatif olarak tanımlanmasında literatür ve kütle spektrumlarından yararlanılmıştır. Portakal kabuğu ürünlerinin analiz sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2'den görüldüğü gibi ürünlerin toplam uçucu kısımlarında (SS için % 99.79, SCFE için % 99.94 ve SD için % 99.75) 48 adet bileşen tanımlanmıştır. Alanya dilimlisi

portakal ürünlerinin ana bileşenleri; limonen, mirsen, sabinen ve α -pinen olup ürünlerin SS için % 97.22'sini, SCFE için % 96.98'ini ve SD için % 97.99'unu oluşturmaktadırlar. Portakal ürünlerindeki aldehitler (C_8 'den C_{12} 'ye) karakteristik bileşenlerdir. Özellikle oktanal (SS için % 0.11, SCFE için % 0.10 ve SD için % 0.08) ve dekanal (SS için % 0.35, SCFE için % 0.40 ve SD için % 0.31) önemli bileşenlerdir. Toplam aldehit miktarları toplam alkol miktarlarıyla yaklaşık aynı miktarda olmalarına rağmen toplam esterlerden üç kat daha fazla bulunmuştur. Başlıca alkol bileşeni olan linalool (SS için % 0.25, SCFE için % 0.50 ve SD için % 0.37) olarak bulunmuştur.

SS, SCFE ve SD yöntemleriyle elde edilen ürün bileşimlerinde toplam monoterpener sırasıyla % 97.77, % 97.32 ve % 98.21 olarak bulunmuştur. Benzer şekilde seskiterpen içerikleri sırasıyla % 0.33, % 0.50 ve % 0.05 olarak bulunmuştur. SCFE yönteminde seskiterpen içeriğinin en fazla % 0.50 olarak bulunması SCFE operasyon şartlarından kaynaklanmıştır.

Toplam oksijenli bileşikler SS, SCFE ve SD yöntemleriyle elde edilen ürünlere sırasıyla % 1.8, % 2.12 ve % 1.44 oranında bulunmuştur. SCFE yöntemiyle elde edilen üründe oksijenli bileşen içeriği en fazla bulunurken SD ile elde edilen üründe en düşük miktarda bulunmuştur. SD yöntemiyle elde edilen üründe toplam ester miktarı % 0.15 olup diğer yöntemlerden düşük düzeyde bulunmuştur. Bunun nedeni su buharı destilasyonu esnasında esterlerin hidrolizlenmesidir.

Üç farklı hasat dönemi ürünlerinin limonen ve linalool içerikleri GC' de analiz edilmiş olup SS, SCFE ve SD yöntemleri ürünlerindeki linalool/limonen oranının portakalların olgunlaşması ile azaldığı Şekil 4.6'dan görülmektedir. Linalool içeriğinin en fazla SCFE ürünlerinde olduğu yine Şekil 4.6'da görülmektedir.

Valencia portakal kabuklarından SCFE yöntemiyle 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklarda ve 80, 90 ve 100 Bar basınçlarda ürünler elde edilip % limonen ve % linalool miktarları belirlenmiştir. En fazla limonen miktarı %94.86 ile 35 °C ve 100 Bar işletme şartlarında elde edilmiştir (Şekil 4.13). Her üç sıcaklıkta basıncın artmasıyla limonen miktarının arttığı görülmüştür. En fazla linalool içeriği %3.72 ile 55 °C ve 80 Bar şartlarında elde

edilmiştir (Şekil 4.14). Her üç sıcaklık için basıncın artmasıyla linalol içeriğinin azaldığı Şekil 4.14'de görülmektedir. SCFE yöntemiyle elde edilen portakal ürünlerinin limonen ve linalol miktarlarının tahmini için Yanıt Yüzey Deney Tasarım Metodu kullanılmış olup sıcaklık ve basınç değişkenlerine bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Optimum model denklemler Eşitlik 4.2 ve Eşitlik 4.3'de verilmiştir.

$$Y_{\text{Limonen}}=93,8492-0,7322X_1+0,4810X_2-0,2568X_1^2+0,1157X_1X_2 \quad (4.2)$$

$$Y_{\text{Linalool}}=0,6151+1,0923X_1-0,3762X_2-0,8073X_1^2-0,3680X_1X_2 \quad (4.3)$$

Denklemlerin anlamlılık seviyesi $p=0.4$ 'dür. Denklemlerde limonen veriminin sıcaklık artışı ile azaldığı, basınç artışı ile arttığını linalool'un ise tam tersine sıcaklık artışı ile artıp basınç artışı ile azaldığını görebiliriz. Şekil 4.19 b ve şekil 4.20 b'de verilen kontur pilot çizimleri ise yanıt yüzey grafiklerinin düzleminin izdüşümünü verir. Açık renkli olan bölgeler verimlerin düşük olduğu koyu renkli olan bölgeler ise verimlerin yüksek olduğu bölgeleri temsil eder.

5.3. KIBRIS LİMONU

Limon kabuklarından elde edilen ürünlerin bileşimleri kütle spektrumları ve literatür verilerinden yararlanılarak tanımlandı. Tablo 4.3'den görülebileceği gibi limon ürünlerinde uçucu kısımları oluşturan (SS için % 99.82, SCFE için % 99.96 ve SD için % 99.80) 45 bileşen tanımlanmıştır. Limon yağının ana bileşenleri sırasıyla limonen (% 70.36- 72.48), γ -terpinen (% 8.72-8.91), β -pinen (% 6.60-6.72), mirsen (% 1.55-1.73), sabinen (% 1.09-1.48), β -bisabolen (% 1.22-1.42) ve neril asetat % 1.21-1.28 aralıklarında bulunmuştur. Bu bileşenler uçucu kısmın yaklaşık % 94'nü oluşturmaktadır.

Limon ürünlerinin monoterpen kısmı yaklaşık % 93 civarında olup ana bileşenler limonen, γ -terpinen, β -pinen, mirsen ve sabinenden oluşmaktadır. Toplam seskiterpen içeriği ise (SS için % 2.5, SCFE için % 2.68 ve SD için % 2.02) olarak bulunmuştur. En yüksek seskiterpen içeriği SCFE için bulunması işletme şartlarından kaynaklanmaktadır.

Karbonil bileşenleri (SS için % 1.92, SCFE için % 2.13 ve SD için % 1.84) olarak bulunmuştur. Karbonil bileşenleri % 2.13'lük oranla en fazla SCFE yöntemi ürününde bulunmuştur. Toplam alkol içeriği en fazla % 0.53 ile SS yöntemi ürününde bulunurken en az % 0.39 ile SCFE ürününde bulunmuştur. Toplam ester içeriği incelendiğinde % 1.86 ile en fazla SCFE ürününde bulunurken, SD yönteminde esterler hidrolizlenmelerinden dolayı SD ürününde % 1.80 bulunmuştur. Aldehitler limon ürününün SCFE yöntemi için % 2.13'ünü oluşturmuş olup bunun % 86'sı sitral (neral+geranial)'dir. Sitral anahtar bileşen olup limon ürününün fiyatını ve kalitesini belirler.

Limonların olgunlaşma sürecindeki linalool/ limonen oranının incelenmesi üç farklı hasat zamanında gerçekleştirilmiştir. SS ve SCFE yöntemi numune yetersizliğinden 2. hasat dönemine uygulanamamıştır. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi SD yöntemine göre elde edilen ürünlerde limonun olgunlaşmasıyla linalool/limonen oranının azaldığı görülmüştür. Birinci ve üçüncü hasat dönemleri incelendiğinde en yüksek linalool/limonen oranına SCFE yöntemi ürünlerinde bulunmuştur.

5.4. STAR RUBY GREYFURT

Greyfurt ürünlerinin ana bileşenleri; limonen, mirsen, α -pinen ve β -pinen olup ürünlerin SS için % 95.30'sini, SCFE için % 95.72'ini ve SD için % 95.93'ünü oluşturmaktadırlar. Greyfurt ürünlerindeki aldehitler oktanal (SS için % 0.31, SCFE için % 0.32 ve SD için % 0.23) ve dekanal (SS için % 0.59, SCFE için % 0.63 ve SD için % 0.75) önemli bileşenlerdir. Toplam aldehit miktarları (SS için % 1.76, SCFE için % 1.38 ve SD için % 1.40) toplam alkol miktarlarından (SS için % 0.61, SCFE için % 0.60 ve SD için % 0.88) yaklaşık iki kat miktarda toplam esterler miktarından (SS için % 0.46, SCFE için % 0.58 ve SD için % 0.52) den yaklaşık üç kat daha fazla bulunmuştur. Başlıca alkol bileşeni olan linalool (SS için % 0.36, SCFE için % 0.35 ve SD için % 0.47) olarak bulunmuştur.

SS, SCFE ve SD yöntemleriyle elde edilen ürün bileşimlerinde toplam monotерpenler sırasıyla % 95.55, % 95.95 ve % 96.17 olarak bulunmuştur. Benzer şekilde seskiterpen içerikleri sırasıyla % 1.20, % 1.24 ve % 0.74 olarak bulunmuştur. SCFE yönteminde

seskiterpen içeriğinin en fazla % 1.24 olarak bulunması SCFE operasyon şartlarından kaynaklanmıştır.

Toplam oksijenli bileşikler SS, SCFE ve SD yöntemleriyle elde edilen ürünlerde sırasıyla % 3.04, % 2.77 ve % 2.91 oranında bulundu. SCFE yöntemiyle elde edilen üründe oksijenli bileşen içeriği en az bulunurken SS ile elde edilen üründe en fazla miktarda bulundu. SS yöntemiyle elde edilen üründe toplam ester miktarı % 0.46 olup diğer yöntemlerden düşük düzeyde bulundu.

Şekil 4.12' de görüldüğü gibi birinci hasat döneminde SCFE yöntemi için ikinci hasat döneminde SD yöntemi için numune yetmediği için denemeler gerçekleştirilememiştir. SS yöntemiyle elde edilen ürünlerde greyfurtun olgunlaşmasıyla linalool/limonen oranının arttığı görülür. Benzer artış SS ve SCFE ürünleri içinde söylenebilir. Greyfurt meyvalarının olgunlaşması ile linalool oranının arttığı belirlenmiştir.

SCFE ürününün diğer ürünlere oranla seskiterpen içeriğinin daha fazla ve oksijenli bileşenlerinin daha az bulunması buna karşın SS ürünlerinin daha fazla oksijenli bileşen ve daha az seskiterpen içermesi Star Ruby greyfurtu için 40°C ve 100 bar basınçta gerçekleştirilen SCFE denemesinin yerine daha farklı bir işletme şartında çalışmanın ürün kalitesini arttırabileceğinin göstergesidir.

5.5. BERGAMUT

Bergamut kabuklarına SCFE yönteminin uygulanmasıyla elde edilen ürünle literatürde daha önce Kırbaşlar ve ark. [81] tarafından çalışılan SS ve SBD yöntemleriyle elde edilen ürünlerin GC-MS analizleri karşılaştırılmalı olarak Tablo 4.5'de gösterilmiştir.

Toplam monoterpen sınıfı içeriği SS, SCFE ve SBD yöntemiyle elde edilen ürünlerde sırasıyla % 36.4, % 2.7 ve % 1.2 oranında, SCFE yönteminde % 16.43, % 2.12 ve % 0.95 oranında, su buharı özütünde ise sırasıyla % 33.2, % 3.8, % 2.3 oranında bulunmuştur. Her üç yöntem karşılaştırıldığında monoterpen içeriği sırasıyla SBD> SS> SCFE olarak bulunmuştur.

SS ürününde toplam seskiterpen içeriği % 1.5 olarak bulunmuş olup ana bileşen % 0.3 oranındaki β -karyofillendir. SBD özütünde toplam seskiterpen içeriği % 1.6 olup β -karyofillen içeriği % 0.35 oranında bulunmuştur. Toplam seskiterpen içerikleri karşılaştırıldığında SBD > SS > SCFE olarak bulunmuştur. Monoterpen ve seskiterpen içerikleri incelendiğinde en düşük % miktar SCFE yöntemi ürününde bulundu.

Toplam oksijenli bileşen içerikleri SS, SBD ve SCFE özütlerinde sırasıyla % 51.0, % 49.7 ve % 74.49 oranında bulunmuştur. Toplam karbonil bileşen içeriği her üç yöntemde sırasıyla % 0.6, % 0.9 ve % 0.48 olarak bulunmuştur. Başlıca bileşen neral ve geranial olup sırasıyla % 0.4, % 0.8 ve % 0.32 olarak bulunmuştur.

Toplam alkol içerikleri SS, SCFE ve SBD’unda sırasıyla % 19.1, % 44.33, % 26.3 oranında bulunmuştur. Başlıca alkol bileşeni olan linalool sırasıyla % 18.7, % 43.61, % 20.1 oranında bulunmuştur. Linalol içeriği SCFE özütünde diğer yöntem ürünlerinin iki katından fazla miktarda bulunmuştur.

Toplam ester içeriği SS, SCFE ve SBD ürünlerinde sırasıyla % 31.3, % 29.68 ve % 22.5 oranında bulunmuştur. Ester fraksiyonunun başlıca bileşenleri linalil asetat, neril asetat ve geranil asetatdır. Bu bileşenlerin içerikleri SS özütünde sırasıyla % 29.5, % 0.7 ve % 0.5 oranında SCFE özütünde ise % 27.85, % 0.87 ve % 0.49 oranında bulunmuştur. SBD örneğinde bu bileşenler % 17.3, % 2.1 ve % 2.7 oranında bulunmuştur.

Her üç yöntem karşılaştırıldığında toplam ester içeriği SS > SCFE > SBD sıralaması bulunmuştur. Başlıca bileşen olan linalil asetat içeriği karşılaştırıldığında aynı sıralamanın geçerli olduğu görülmektedir. SBD yöntemindeki toplam ester içeriği ile linalil asetat içeriğinin daha düşük düzeyde olmasının sebebi su buharı destilasyonu sırasında esterlerin alkollere hidroliz olmasıyla açıklanmaktadır. Linalool içeriğinin soğuk sıkma özütünde % 18.7 oranında iken SBD özütünde bu oranın % 20.1 oranına yükselmesi hidrolizlenme reaksiyonunu ispatlamaktadır. Bergamut kabuklarından SCFE yöntemiyle elde edilen özütün linalol (% 43.61) içeriğinin SS (% 18.7) ve SBD (% 20.1) özütlerinden çok farklı çıkması örneklerin farklı tarihlerde ve zamanlarda hasat edilmesinden kaynaklandığı kabul edilmektedir.

Bergamut meyva kabuklarından SCFE yöntemiyle üç farklı sıcaklık ve basınçta elde edilen ürünlerin verimleri, linalol ve limonen içerikleri Tablo 4.6'da verilmiştir. En yüksek limonen miktarı Şekil 4.16'da görüldüğü gibi % 34.94 ile 50 °C ve 90 Bar şartlarından elde edilmiştir. En yüksek linalol miktarı ise % 43.61 ile 40 °C ve 110 Bar şartlarında elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- 1- www.tarimziraat.com/istatistikler, [Ziyaret Tarihi 13.04.2009]
- 2- BEKTAŞOĞLU, S., 2007, Uçucu Yağlar. s.l. : T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi.
- 3- TURHAN İ., TETİK, N., KARHAN, M., 2006, Turunçgil Kabuk Yağlarının Elde Edilmesi ve Gıda Endüstrisinde Kullanımı, *GıdaTeknolojileri Elektronik Dergisi*, s. 71-77.
- 4- MİRA, B., BLASCO, M., BERNA, A., SUBİRATS, S., 1999, Supercritical CO₂ Extraction of essential oil from orange peel. Effect of operation conditions on the extract composition, Valencia, *Journal of Supercritical Fluids*, 95-104, 143.
- 5- FABRONIA, S., RUBERTO, G., RAPISARDA, P., Essential oil profiles of new *Citrus* hybrids, a tool for genetic citrus improvement, 2012, *Journal of Essential Oil Research*, Vol 24, Issue 2, 159-169.
- 6- MOORE, G.,A., 2001, Oranges and lemons:clues to the taxonomy of *Citrus* from molecular markers, *Trends in genetics*, ISBN 17, 536-540.
- 7- KHAN, I., 2007, *Citrus Genetics, Breeding and biotechnology*, ISBN-13: 978 0 85199 019 4, UK by Biddles Ltd.
- 8- DUGO, G., GIACOMO, A.,D., 2002, *CITRUS The Genus Citrus*, New York, Taylor&Francis, 114-115, ISBN:0-415-28491-0
- 9- KILIÇ, A., 2008, Uçucu Yağ Elde Etme Yöntemleri, *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 10, 13
- 10- TÜZÜN, C., 2005, *Organik Kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, ISBN 975-7477-19-2.
- 11- SURBURG, H., PANTEN, J., 2006, *Common Fragrance and flavor materials*, Wiley-VCH Verlag Gmbh, ISBN-3-527-31315-X
- 12- YILMAZ, E., Turunçgil meyvelerinin insan sağlığı üzerine etkileri, *Gıda Mühendisliği Dergisi*, 47-52

- 13- CONFORTI, F., STATTI, G. A., TUNDIS, R., LOIZZO, M. R. ,MENICHINI, F., 2007, In vitro activities of *Citrus medica* L. cv. Diamante (Diamante citron) relevant to treatment of diabetes and Alzheimer's disease. *Phytother. Res.*, 21, 427–433.
- 14- ABURJAI, T., NATSHEH, F., M., 2003, Plant used in cosmetics, *Phytother. Res.*, 17, 987-1000.
- 15- OWUSU-YAW, J., MATTHEWS, R.F., WEST, P.F., 1986, Alcohol Deterpenation of Orange Oil, *Journal of Food Science* , Vol 51, 5, 1180-1182.
- 16- SATO, M., GOTO, M., ve HIROSE, T., 1995, Fractional Extraction with Supercritical Carbon Dioxide for the Removal of Terpenes from Citrus Oil, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (11), 3941–3946.
- 17- MARCO, A., FRAATZ, RALF G., B., HOLGER, Z.,2009, Nootkatone-a Biotechnological Challenge, *Appl. Microbiol Biotechnol.*, 83:35-41
- 18- FAO. Mandarin Export. <http://faostat.fao.org>; 2011. [Ziyaret Tarihi 10.09.2010]
- 19- DİE *Türkiye İstatistik Yıllığı*; 2001.
- 20- LADANIYA, M., M., 2008, *Citrus Fruit, Biology, Technology, and Evaluation*, Elsevier Inc., London, ISBN-10: 0123741300
- 21- SAUNT, J., *Citrus varieties of the World*, Sinclair International Ltd., Norwich (1990).
- 22- TİRADO, C., B., STASHENKO, E., E., COMBARİZA, M., Y., MARTİNEZ, J., R., 1995, Comparative study of Colombian *Citrus* oils by high-resolution gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatography A.*, 697, 501-513.
- 23- FAULHABER,S., U. HENER, AND A. MOSANDL, GC/IRMS analysis of mandarin essential oils. 2. $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values of characteristic flavor components, 1997, *J. Agric. Food Chem.*, 45, 4719–4725.
- 24- PEDRUZZİ, L., SANTOS, A., C., SERAFİNİ L., A., MOYNA, P.,2004, Influence of rootstock on essential oil composition of mandarinsü, *Acta Farm. Bonaerense*, 23, 498-502.
- 25- NJOROGE, S., KOAZE, M., H., MWANİKİ, M., MİN H M., T., T., SAWAMURA, M., 2005, Essential oils of Kenyan citrus fruits: Volatile components of two varieties of mandarins (*Citrus reticulata*) and a tangelo (*C. paradisi* × *C. tangerine*), *Flavour Fragr. J.*, 20, 74-79.

- 26- TAO, N., LIU, Y., ZHANG, J., ZENG, H., TANG, Y., ZHANG, M., 2008, Chemical composition of essential oil from the peel of satsuma mandarin, *Afr. J. Biotechnol.*, 7, 1261-1264.
- 27- LOTA, M., L., SERRA, D., R., TOMÌ, F., CASANOVA, J., 2001, Chemical variability of peel and leaf essential oils of mandarins from *Citrus Reticulate* Blanco, *Biochem. Syst. Eco.*, 28, 61-78.
- 28- SCIARRONE, D., SCHIPILLITÌ, L., RAGONESE, C., TRANCHÌDA, P., Q., DUGO, P., DUGO, G., MONDELLO, L., 2010, Thorough evaluation of the validity of conventional enantio-gas chromatography in the analysis of volatile chiral compounds in mandarin essential oil: A comparative investigation with multidimensional gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 1217, 1101–1105.
- 29- HOSNÌ, K., ZAHED, N., CHRÌF, R., ABÌD, I., MEDFEÌ, W., KALLEL, M., BRAHÌM N., B., SEBEÌ, H., 2010, Composition of peel essential oils from four selected Tunisian *Citrus* species: Evidence for the genotypic influence. *Food Chemistry*, 123, 1098–1104.
- 30- BONACCORSÌ, I., DUGO, P., TROZZÌ, A., COTRONEO, A., DUGO, G., 2009, Characterization of mandarin (*Citrus Deliciosa* Ten.) essential oil. Determination of volatiles, non-volatiles, physico-chemical indices and enantiomeric ratios. *Nat. Prod. Comm.*, 4, 1595-1600.
- 31- DUGO, P., BONACCORSÌ, I., RAGONESE, C., RUSSO, M., DONATO, P., SANTÌ L., MONDELLO, L., 2011, Analytical characterization of mandarin (*Citrus deliciosa* Ten.) essential oil, *Flavour Fragr. J.*, 26, 34-46.
- 32- DUGO, P., MONDELLO, L., FAVOÌNO, O., CÌCERO, L., ZENTENO N., A., R., DUGO, G., 2005, Characterization of cold-pressed Mexican fancy tangerine oils, *Flavour Fragr. J.*, 20, 60-66.
- 33- FANCIULLÌNO, A., L., TOMÌ, F., LURO, F., DESJOBERT J., M., CASANOVA, J., 2006, Chemical variability of peel and leaf oils of mandarins, *Flavour Fragr. J.*, 21, 359–367.
- 34- MÌNH TU, N., T., THANH, L., X., UNE, A., UKEDA, H., SAWAMURA, M., 2002, Volatile constituents of Vietnamese pummelo, orange, tangerine and lime peel oils, *Flavour Fragr. J.*, 17, 169-174.

- 35- MONDELLO, L., CATALFAMO, M., PROTEGGENTE, A., R., BONACCORSÌ, L., DUGO, G., 1998, Multidimensional capillary GC-GC for the analysis of real complex samples. 3. Enantiomeric distribution of monoterpene hydrocarbons and monoterpene alcohols of mandarin oils. *J. Agric Food Chem.* 46, 54-61.
- 36- CALVARANO, I., BOVALO, F., GIACOMO, A., 1974, Essential oil by clementine. *Essenz. Deriv. Agrum.*, 44, 117-123.
- 37- DUGO, G., BARTLE, K., D., BONACCORSÌ, I., CATALFAMO, M., COTRONEO, A., DUGO, P., LAMONICA, G., MCNAIR, H., MONDELLO, L., PREVITI, P., STAGNO, I., D'ALCONTRES, TROZZI, A., VERZERA, A., 1999, Advanced analytical techniques for the analysis of *Citrus* essential oils. Part. 1 Volatile fraction: HRGC/MS Analysis. *Essenz. Deriv. Agrum.*, 69, 79-111.
- 38- BAALIOUAMER, A., MEKLATI, B., Y., FRAÏSSE, D., SCHARFF, C., 1992, The chemical composition of some cold-pressed *Citrus* oils produced in Algeria. *J. Essent. Oil Res.*, 4, 251-258.
- 39- VERZARA, A., TROZZI, A., MONDELLO, L., DELLACASSA E., LORENZO, D., 1998, Uruguayan essential oils. Part X. Composition of the oil of *Citrus clementine* Hort. *Flavour Fragr. J.*, 13, 189-195.
- 40- HUANG Y., WU, Y., 1998, Chemical components of essential oils from peels of 25 citrus species and cultivars. *Tianran Chanwu Yanjiu Yu Kaifa*, 10, 48-54.
- 41- SAWAMURA, M., 2000, Volatile components of essential oils of the *Citrus* genus. *Recent Res. Dev. Agric. Food Chem.*, 4, 131-164.
- 42- DARJAZI, B., B., 2011, Comparison of volatile components of flower, leaf, peel and juice of 'Page' mandarin [(*Citrus reticulata* var. 'Dancy' × *Citrus paradisi* var 'Duncan') × *Citrus clementina*], *Afr. J. Biotechnol.*, 10, 10437-10446.
- 43- LOTA, M., L., SERRA, D., R., TOMI, F., CASANOVA, J., 2001, Chemical variability of peel and leaf essential oils of 15 species of mandarins. *Biochem. Sys. Eco.*, 29, 77-104.
- 44- MERLE, H., MORÓN, M., BLÁZQUEZ, M., A., BOIRA, H., 2004, Taxonomical contribution of essential oils in mandarins cultivars. *Biochem. Sys. Eco.*, 32, 491-497.

- 45- BUETTNER, A., MESTRES, M., GUASCH, A., F., J., SCHIEBERLE, P., 2003, Evaluation of the most odour-active compounds in the peel oil of clementines (*Citrus reticulata* Blanco cv. clementine), *Eur. Food Res. Technol.*, 216, 11–14.
- 46- DUGO, G., COTRONEO, A., TROZZI, A., BARBENI, M., GIACOMO, A., D., 1988, On the genuineness of citrus essential oils. Part XXV. The essential oil from "Wenzhou Honey" oranges. *Flavour Fragr. J.*, 3, 161-166.
- 47- VERZARA, A., MONDELLO, L., TROZZI, A., DUGO, P., 1997, On the genuineness of citrus essential oils. Part LII. Chemical characterization of essential oil of three cultivars of *Citrus clementine* Hort. *Flavour Fragr. J.*, 12, 163-172.
- 48- GAZEA, F., CALVARANO, I., CALVARANO, M., 1998, Characteristics of a new citrus hybrid essential oil. *Citrus clementina x C. limon*. *J. Essent. Oil Res.*, 10, 235-239.
- 49- MONDELLO, L., DUGO, P., BARTLE, K., D., DUGO, G., COTRONEO, A., 1995, Automated HPLC-HRGC: A powerful method for essential oils analysis. Part V. identification of terpene hydrocarbons of bergamot, lemon, mandarin, sweet orange, bitter orange, grapefruit, clementine and mexican lime oils by coupled HPLC-HRGC-MS(ITD), *Flavour Fragr. J.*, 10, 33–42.
- 50- RUBERTO, G., BIONDI, D., PIATELLI, M., RAPISARDA P., STARRANTINO, A., 1993,. Profiles of essential oils of new *Citrus* hybrids, *Flavour Fragr. J.*, 8, 179-184.
- 51- RUBERTO, G., BIONDI, D., PIATELLI, M., RAPISARDA P., STARRANTINO, A., 1994, Essential oil of the new *Citrus* hybrid, *Citrus clementina x C. limon*, *J. Essent. Oil Res.*, 6, 1-8.
- 52- RUBERTO, G., BIONDI, D., RAPISARDA, P., RENDA A., STARRANTINO, A., 1997, Essential oil of Cami a new *Citrus* hybrid. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 3206-3210.
- 53- RUBERTO, G., RENDA, A., PIATELLI, M., RAPISARDA, P., STARRANTINO, A., 1997, Essential oil of two new pigmented *Citrus* hybrids, *Citrus clementina x Citrus sinensis*, *J. Agric. Food Chem.* 45, 467-471.
- 54- RUBERTO, G., STARRANTINO A., RAPISARDA, P., 1999, *Citrus* improvement-chemical and genetic aspects. *Recent Res. Devel. Agricultural & Food Chem.*, 3, 445-470.

- 55- RUBERTO, G., RAPISARDA, P., 2002, Essential oils of new pigmented citrus hybrids: *Citrus sinensis* L. Osbeck x *C. clementina* Hort. ex Tanaka. *J. Food Sci.*, 67, 2778-2780.
- 56- CHISHOLM, M., G., JELL, J., A., CASS JR., D., M., 2003, Characterization of the major odorants found in the peel oil of *Citrus reticulata* Blanco cv. *clementine* using gas chromatography–olfactometry. *Flavour Fragr. J.*, 18, 275-281.
- 57- CHOİ, H., S., 2004, Volatile constituent of satsuma mandarins growing in Korea. *Flavour Fragr. J.*, 19, 406-412.
- 58- ELMACI, Y., ALTUG, T., 2005, Flavor characterization of three mandarin cultivars (Satsuma, Bodrum, Clemantine) by using GC/MS and flavor profile analysis techniques, *Journal of Food Quality*, 28, 163-170
- 59- ÇOBAN, T., 2009, Farklı yöntemlerle elde edilen turunçgil uçucu yağ komponentlerinin karşılaştırılması, Çukurova Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans.
- 60- http://www.batem.gov.tr/urunler/meyvelerimiz/portakal/portakal.htm#VALENC%C4%B0A_LATE_, Ziyaret tarihi 05.04.2012
- 61- HUNTER, G., L., K., BRODGEN, W., B., 1965a., Analysis of the terpene and sesquiterpene hydrocarbons in some citrus oils, *J. Food Sci.*, 30, 383.
- 62- HUNTER, G., L., K., BRODGEN, W., B., 1965b., Terpenes and sesquiterpenes in cold-pressed orange oil, *J. Food Sci.*, 30, 1.
- 63- COLEMAN, R., L., LUND, E., D., MOSHONAS, M., G., 1969, a RESEARCH Note Composition of orange essence oil, *J. Food Sci.*, 34, 610-611.
- 64- BENELLİ, P.İ RIEHL, C., A., S., SMANİA, A., JR., SMANİA, E., F., A., FERREIRA, S., R., S., 2010, Bioactive extracts of orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck) pomace obtained by SFE and low pressure techniques: Mathematical modeling and extract composition, *J. of Supercritical Fluids*, 55, 132-141.
- 65- QIAO, Y., XIE, B., J., ZHANG, Y., FAN, G., YAO, X., L., PAN, S., Y., 2008, Characterization of aroma active compounds in fruit juice and peel oil in Jinhua orange fruit (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) by GC-MS and GC-O, *Molecules*, 13, 1333-1344.
- 66- SHARMA, N., TRIPATHI, A., 2006, Effects of *Citrus sinensis* (L.) Osbeck epicarp essential oil on growth and morphogenesis of *Aspergillus niger* (L.) Van Tieghem, *Microbiological Research*, 163, 337-344.

- 67- FERHAT, M., A., MEKLATİ, B., Y., SMADJA, J., CHEMAT, F., 2006, An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel, *Journal of Chromatography A*, 1112, 121-126.
- 68- BENELLİ, P.İ RİEHL, C., A., S., SMANİA, A., JR., SMANİA, E., F., A., FERREİRA, S., R., S., 2010, Bioactive extracts of orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck) pomace obtained by SFE and low pressure techniques: Mathematical modeling and extract composition, *J. of Supercritical Fluids*, 55, 132-141.
- 69- SARGENTİ, S., R., LANCAS, F., M., 1998, Influence of extraction mode and temperature in the supercritical fluid extraction of *Tangor murcote* (Blanco) X *Citrus sinensis* (Osbeck), *J. Microcolumn Separations*, 10(2), 213-223.
- 70- KIRBASLAR, S.,I., BOZ, I., KIRBASLAR, F.,G., 2006, Composition of Turkish lemon and grapefruit peel oils, *JOER*, 18, 5, 525-543.
- 71- ATTİ-SANTOS, A.C., ROSSATO, M., SERAFİNİ, L., A., CASSEL, E., MONYA,P., 2005, Extraction of essential oils from lime (*Citrus Latifolia Tanaka*) by hidrodistillation and supercritical carbon dioxide, *Brazillian Archives of biology and technology*, Vol 48, 155-160.
- 72- VERZERA, A., TROZZİ, A., DUGO, G., BELLA, G., D., COTRONEO, A., 2004, Biological lemon and sweet orange essential oil composition, *Flavour and fragrance journal*, 19, 544-548.
- 73- SPARADO, F., CİRCOSTA, C., COSTA,R., PİZZİMENTİ, F., PALUMBO, D., R., OCCHİUTO, F., 2012, Volatile fraction composition and biological activity of lemon oil (*Citrus limon* L. Burm): Comperative study of oils extracted from conventionally grown and biological fruits, *The Journal of Essential Oil Research*, Vol. 24, No 2, 187-193.
- 74- <http://www.batem.gov.tr/urunler/meyvelerimiz/altintop/altintop.htm>, [Ziyaret tarihi 20.04.2012]
- 75- YU, J., DANDEKAR, V., D., TOLEDO, R., T., SİNGH, R., K., PATİL, B., S., 2007, Supercritical fluid extraction of limonoids and naringin from grapefruit (*Citrus paradisi* Macf.) seeds, *Food Chemistry*, 105, 3, 1026-1031.
- 76- GIANNUZZO, N., A., BOGGETTİ, H., J., NAZARENO, M., A., MİSHİMA, H., T., 2003, Supercritical Fluid Extraction of Naringin from the Peel of *Citrus paradisi*, *Phytochem. Anal.* 14, 221-223.

- 77- NJOROGE, S., M., KOAZE, H., KARANJA, P., N., SAWAMURA, M., 2005, Volatile Constituents of Redblush Grapefruit (*Citrus paradisi*) and Pummelo (*Citrus grandis*) Peel Essential Oils from Kenya, *J. Agric. Food Chem*, 53,9790-9794.
- 78- FORLOT, P., PEVET,P., 2012, Bergamot(*Citrus bergamia* Risso et Poiteau) essential oil: Biological properties, cosmetic and medical use. a review, *JOER*, Vol.24, No 2, 195-201.
- 79- KIRBAŞLAR, F., G., 2005, Bergamut (*Citrus Bergamia*) absolutunun elde edilmesi ve bileşiminin incelenmesi, *Kimya ve Sanayi*, Cilt 38, Sayı- 218-224,74-79.
- 80- KIRBASLAR, Ş., İ., KIRBAŞLAR, G., DRAMUR, U., 2000, Volatile constituents of Turkish bergamot oil, *J. Essent. Oil Res.*, 12, 216-220.
- 81- KIRBAŞLAR, F., G., KIRBAŞLAR, Ş., İ., DRAMUR, U., 2001, The composition of Turkish bergamot oils produced by cold-pressing and steam distillation, *J. Essent. Oil Res*, 13, 411-415.
- 82- POİANA, M., FRESA, R., MİNCİONE, B., 1999, Supercritical carbon dioxide extraction of bergamot peels. Extraction kinetics of oil and its components, *Flavour Fragr. J.*, 14, 358-366.
- 83- RUSSO, M., SERRA, D., SURACÌ, F., POSTORİNO, S., 2012, Effectiveness of electronic nose systems to detect bergamot(*Citrus bergamia* Risso et Poiteau) essential oil quality an genuineness, *The Journal of Essential oil Research*, Vol.24, No 2, 137-151.
- 84- <http://www.kali.com.tr/info.html>, [ziyaret tarihi 17.02.2011].
- 85- RANGAHAU, M.K., 2001, Essential Oils and Their production, *Crop and Food Research*, 39
- 86- WEISS, 1997, *Essential Oil Crops*, Cambridge UK:CAB international.
- 87- ADAŞOĞLU, N., 1994, Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- 88- RAYMO, F., 2012, The evolution of Citrus technology in Italy in the last decades, *Journal of Essential Oil Research*, Vol 24, Issue 2, 213-216.
- 89- KILIÇ, A., 2008, Uçucu yağ elde etme yöntemleri, *Batı orman fakültesi dergisi*, Cilt 10, Sayı 13, 37-45.
- 90- GOODDARZNIÁ, I., EIKANÍ, H., M., 1997, Supercritical carbon dioxide extraction of essential oil: Modelling and simulations, *Chemical Engineering Science*, Vol 53, No.7, 1387-1395

- 91- SÖYLER, M., 1992, "Anason Tohumundan Süperkritik Ekstraksiyon Yöntemiyle Esansiyel Yağ Eldesi", Y.Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- 92- BENVENUTI, F., GIROINI, F., LAMBERTI, L., 2001, Supercritical deterpenation of lemon essential oil experimental data and simulation of the semicontinuous extraction process, *Journal of Supercritical Fluids*, Vol 20, Issue, 129-44
- 93- MARTÍNEZ J.L., 2008, *Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds*, NewYORK,1-5,978-0-8493-7089-2.
- 94- KING, M., B.,BOTT, T., R., 1993, *Extraction of Natural Product Using Near-Critical Solvents*, Blackie Academic and Professional,ISBN:0751400696.
- 95- RAVENTOS, M., DUARTES, S., and ALARCON, R., 2002, Application and Possibilities of supercritical CO₂ Extraction in Food Processing Industry: An Overview, *Food Sci Tech Int*, 8(5):0269-16.
- 96- KOCABAŞ, S, N., 2008, Süperkritik Karbondioksit ortamında üçlü faz diyagramlarının incelenmesi, Y. Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü
- 97- DİNÇER, S., ACARALI, N., B., UZUN, İ., N.,DENİZ, S., 2007, A Second Option in Special Separation Operations: Supercritical Fluid Processes, *Sigma*, Cilt 25, Sayı 2, Syf 106-123
- 98- TUNÇBİLEK, İ., 2005, Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi tekniği kullanılarak doping amacıyla kullanılan Hidroksietil nişastanın (hes) idrardan analizi üzerine bir çalışma, Y.Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü.
- 99- GROB, R., L., BARRY, E., F., Modern practice of gas chromatography, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, ISBN 0-471-22983-0.
- 100- GERHARDS, P., BONNS, U., SOWAZKÍ, J., SZÍGAN, J., WERTMANN, A., 1999, GC/MS in Clinical Chemistry, Wiley New York, ISBN: 3-527-29623-9, p 8.
- 101- MC NAIR, H., M., MILLER, M., M., Basic Gas Chromatography, John Wiley ve Sons inc., New Jersey, ISBN:978-0-470-43954-8.
- 102- SEVEN, Ü., 2006, Gıda örneklerinde aromatik âminlerin gaz kromatografisi kütle spektrometrisi (GC-MS) ile tayinlerinde katı faz ekstraksiyonu uygulamaları, Y.L. Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

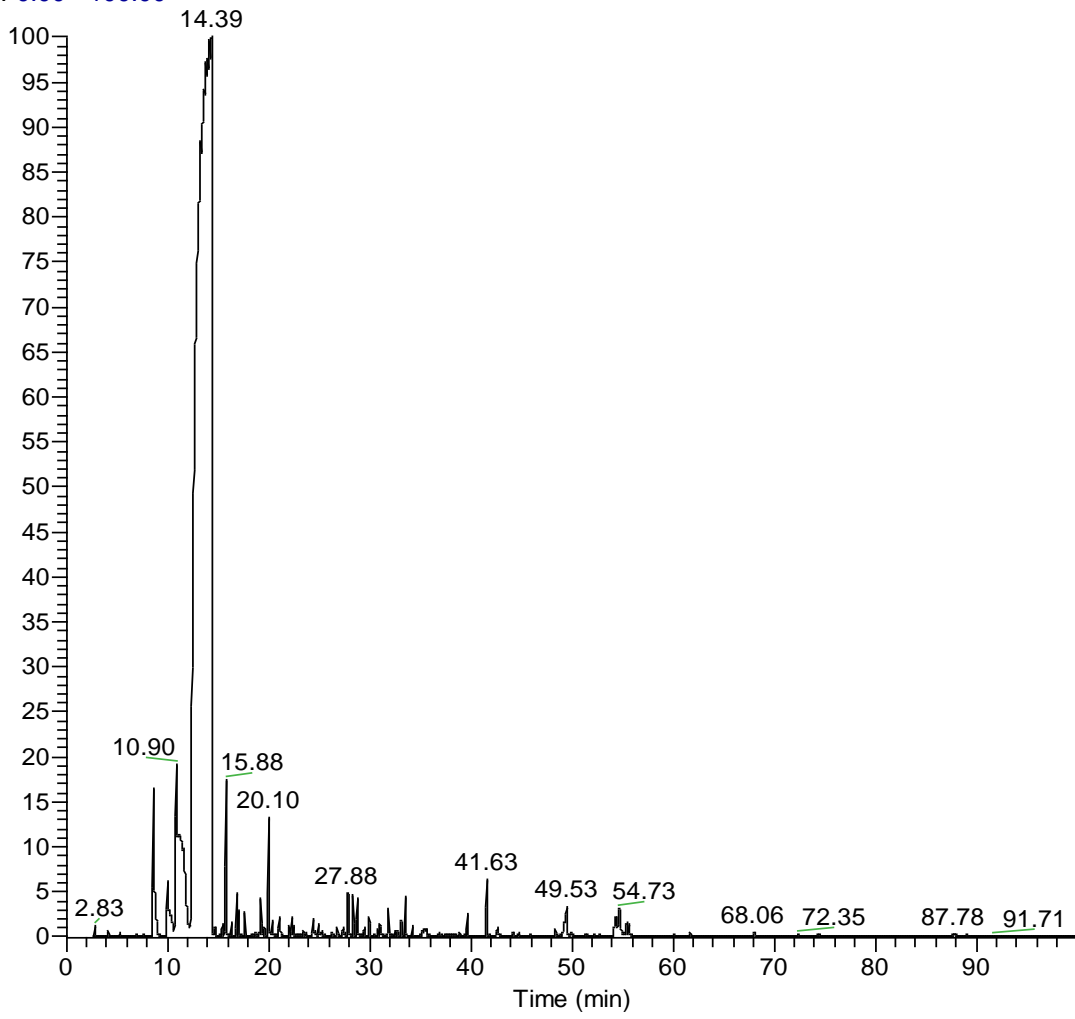
- 103- http://www.shsu.edu/~chm_tgc/sounds/flashfiles/GC-MS.swf, Ziyaret tarihi 01.02.2012.
- 104- AKYÜZ, E., 2007, Polygonum bistorta ssp. carneum Bitki ekstraktlarının kromatografik yöntemlerle kimyasal bileşiminin belirlenmesi ve antioksidan ve antimikrobiyal aktiviteleri, Y.L. Tezi , Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- 105- ÖZLER C., 1997, Cevap yüzeyi yöntemlerinin süreç iyileştirme amacı ile kullanılması üzerine bir araştırma, Doktora Tezi, 9 Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü.
- 106- KOÇ, B., ERTEKİN, F., K., 2009, Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları, *GIDA*, 35,1,1-8.
- 107- BRADLEY, N., 2007, The response surface methodology, Yüksek Lisans Tezi Department of Mathematical Sciences Indiana University of South Bend.
- 108- GÜNDÜZ, T., 2010, Kimyacılar için istatistik, Gazi Kitabevi, Ankara, 978-975-7313-25-0,43.
- 109- <http://www.batem.gov.tr/urunler/meyvelerimiz/mandarin/mandarin.htm#KLEMANT%C4%B0N>, [Ziyaret Tarihi 17.02.2011].
- 110- <http://www.turuncgiller.com/alanyadilimli.htm>, [Ziyaret Tarihi 17.02.2011].
- 111- <http://www.batem.gov.tr/urunler/meyvelerimiz/limon/limon.htm#KIBRIS> , [Ziyaret Tarihi 17.02.2011].
- 112- http://www.batem.gov.tr/urunler/meyvelerimiz/altintop/altintop.htm#STAR_RUBY greyfurt kaynağı, [Ziyaret Tarihi 17.02.2011].
- 113- SANTOS, A., ROSSATO, A., C., SERAFİNİ, M., CASSEL, L., A., MONYA, P., E., 2005, Extraction of essential oils from lime (*Citrus latifolia tanaka*) by hidrodistillation and supercritical carbon dioxide, *Brazilian Archives of biology and technology*, Vol 48, 155-160.
- 114- ADAMS, R., P., 2007, *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, 4th ed. Allured Publ. Corp., 1932633219.
- 115- MASADA, Y., 1976, *Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons. Inc. New York, 978-0470150191.

116- KUBECZKA, K., H., FORMÁČEK, V., 2002, *Essential Oils Analysis by Capillary Gas Chromatography and Carbon-13 NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons. Inc. New York, 978-0-471-96314-1.

EKLER

EKLER-A Örneklerin MS kromatogramları

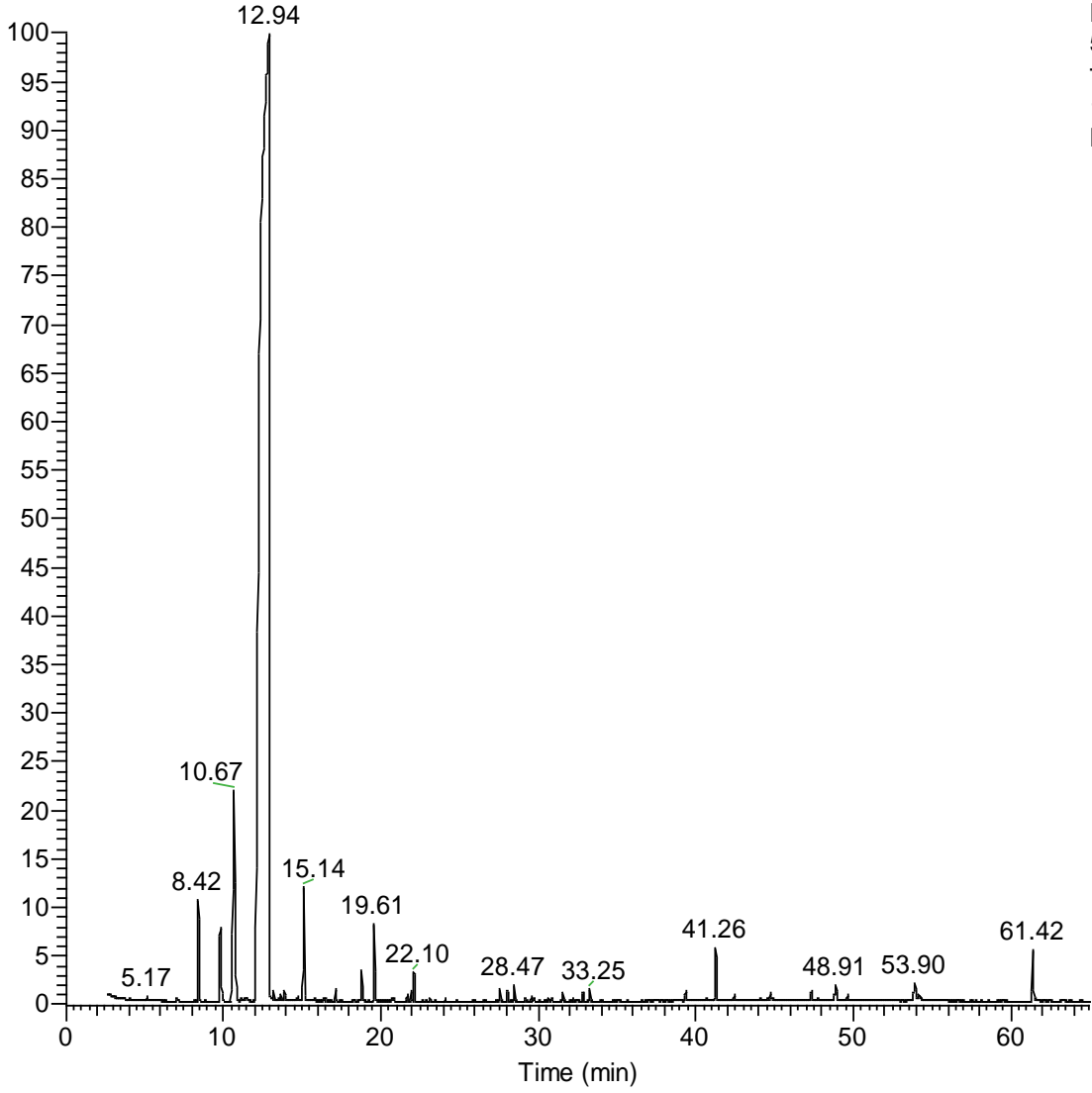
RT: 0.00 - 100.00



NL:
1.47E9
TIC F: MS
100722-
Clementel-
Cold-
Press02

Klemantin mandalinası SS özütü MS kromatogramı

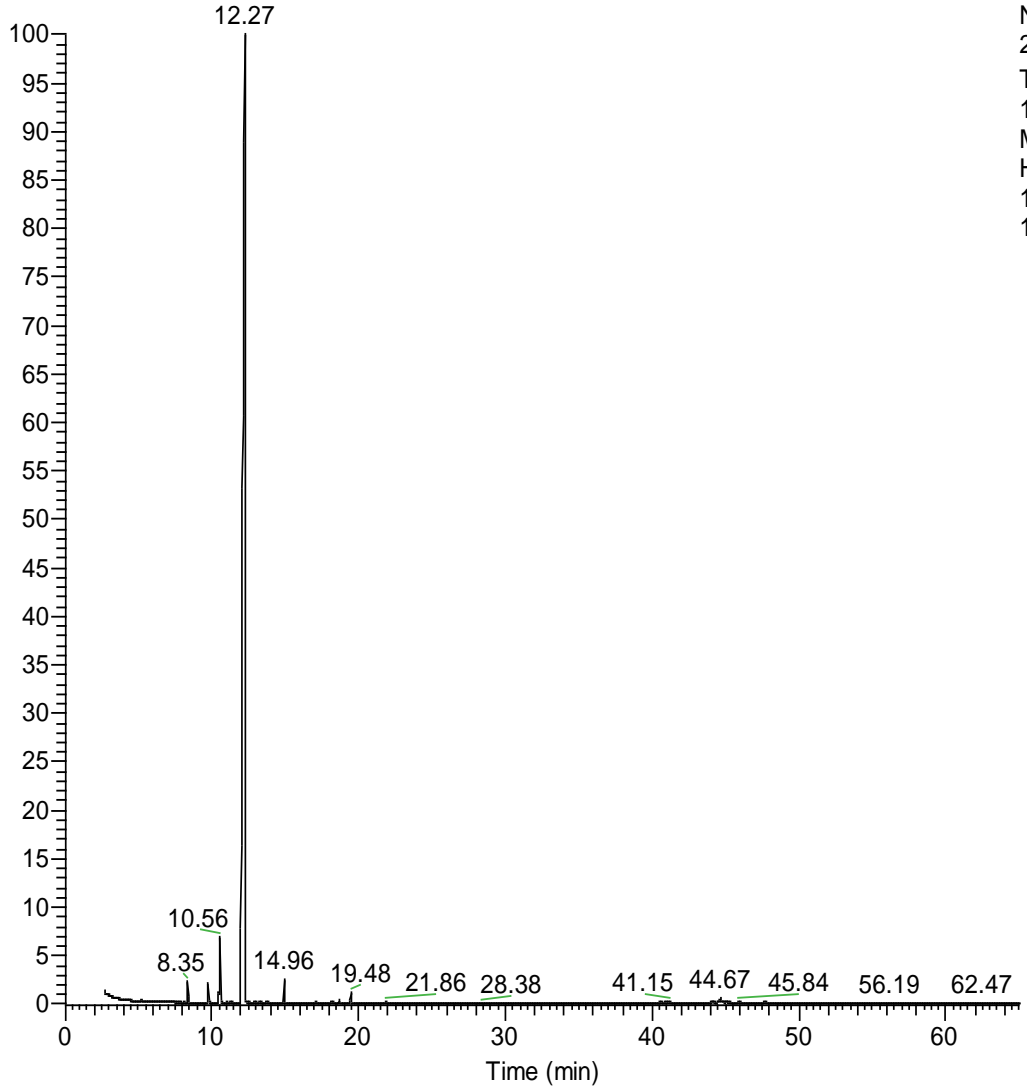
RT: 0.00 - 65.00



NL:
5.24E8
TIC F: MS
110111-
MND-10-04-

Klemantin mandalinası SCFE özütü MS kromatogramı

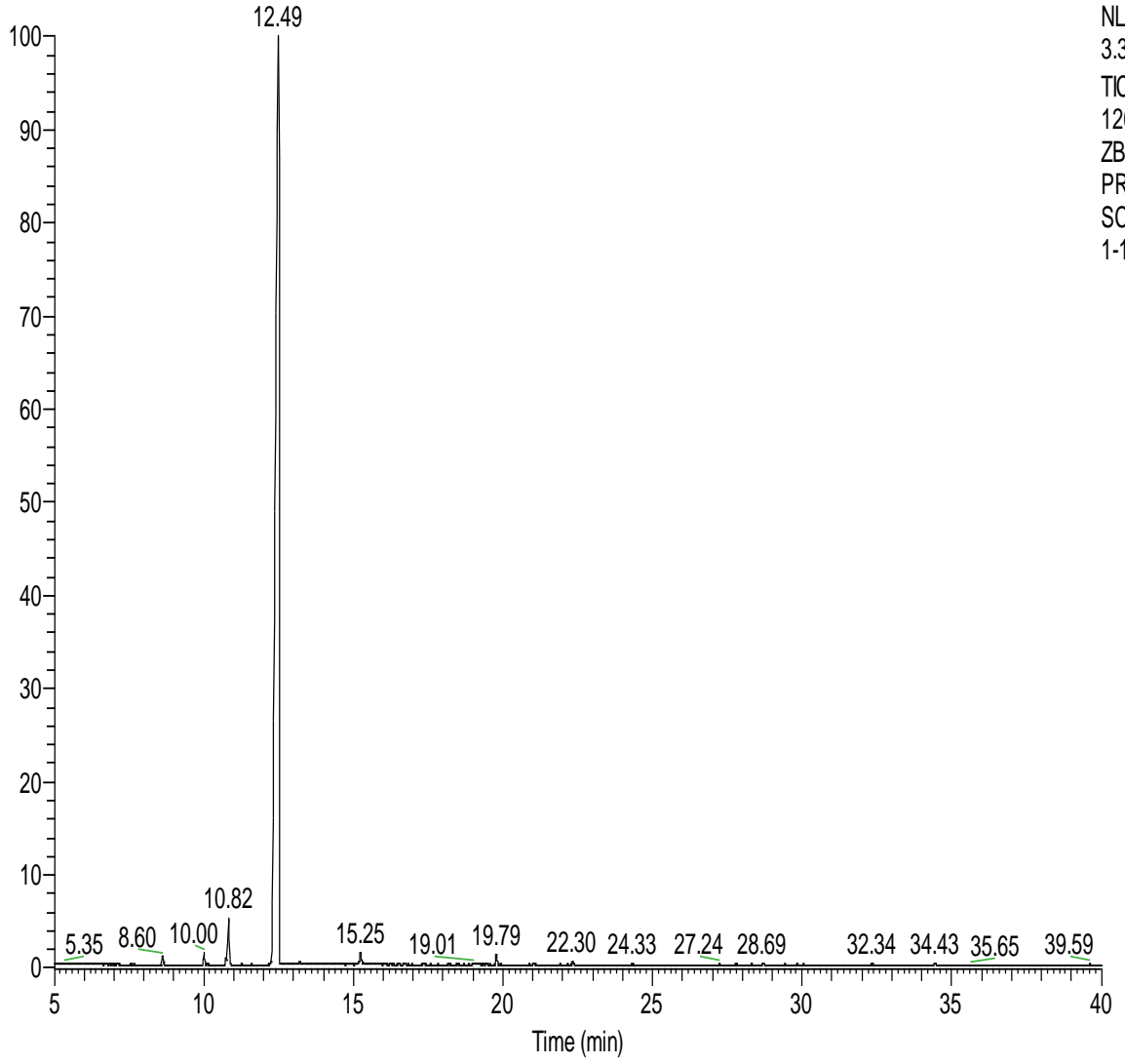
RT: 0.00 - 65.02



NL:
2.82E8
TIC F: MS
110111-
MND-10-01-
HD-
10112010-
1-50-02

Klemantin mandalinası SD özütü MS kromatogram

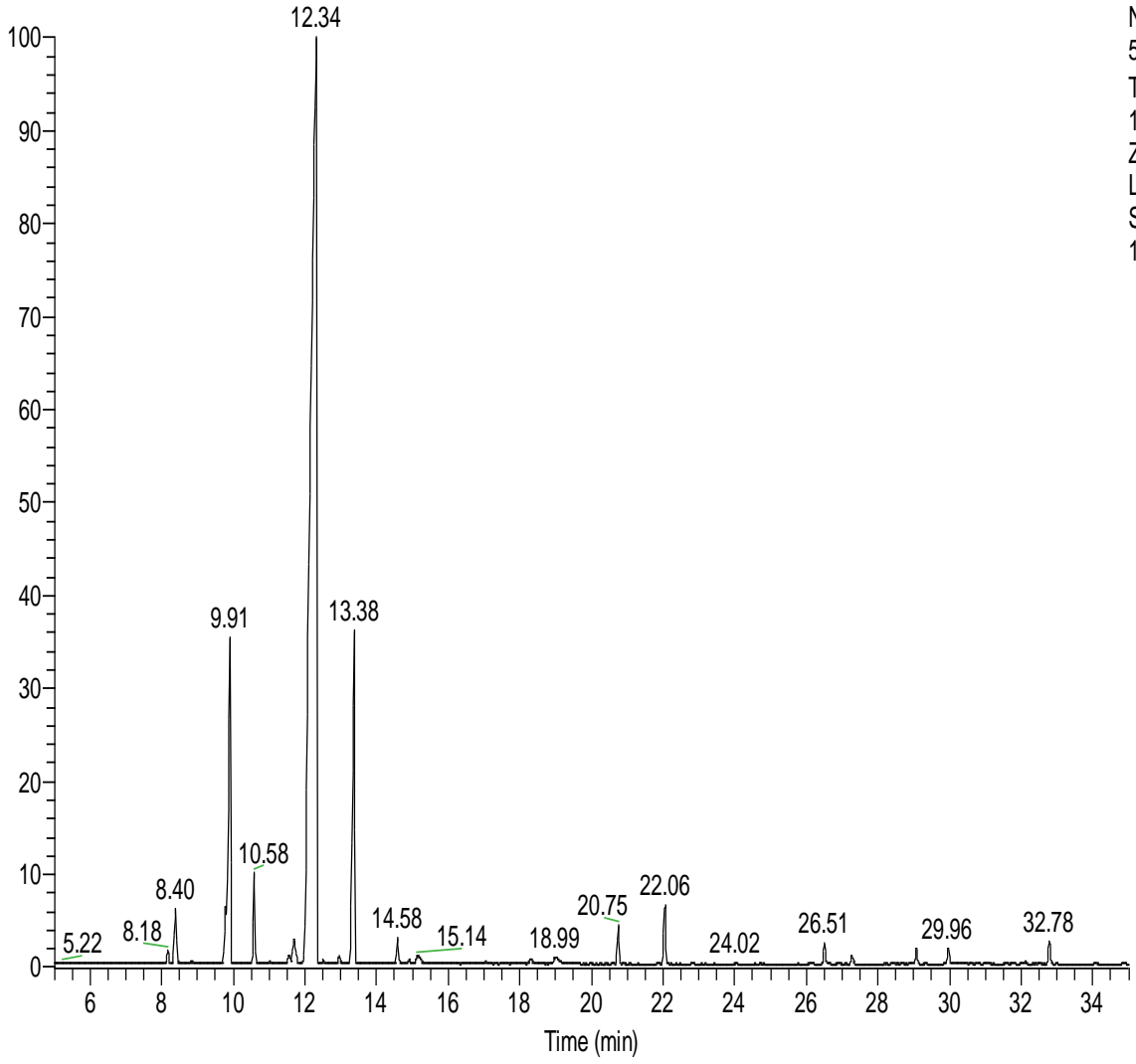
RT: 5.00 - 40.00



NL:
3.33E8
TIC F: MS
120410-
ZB1MS-30M-
PRT-10-03-
SC-01122010-
1-10SEY

Alanya Dilimlisi portakalı SS özütü MS kromatogramı

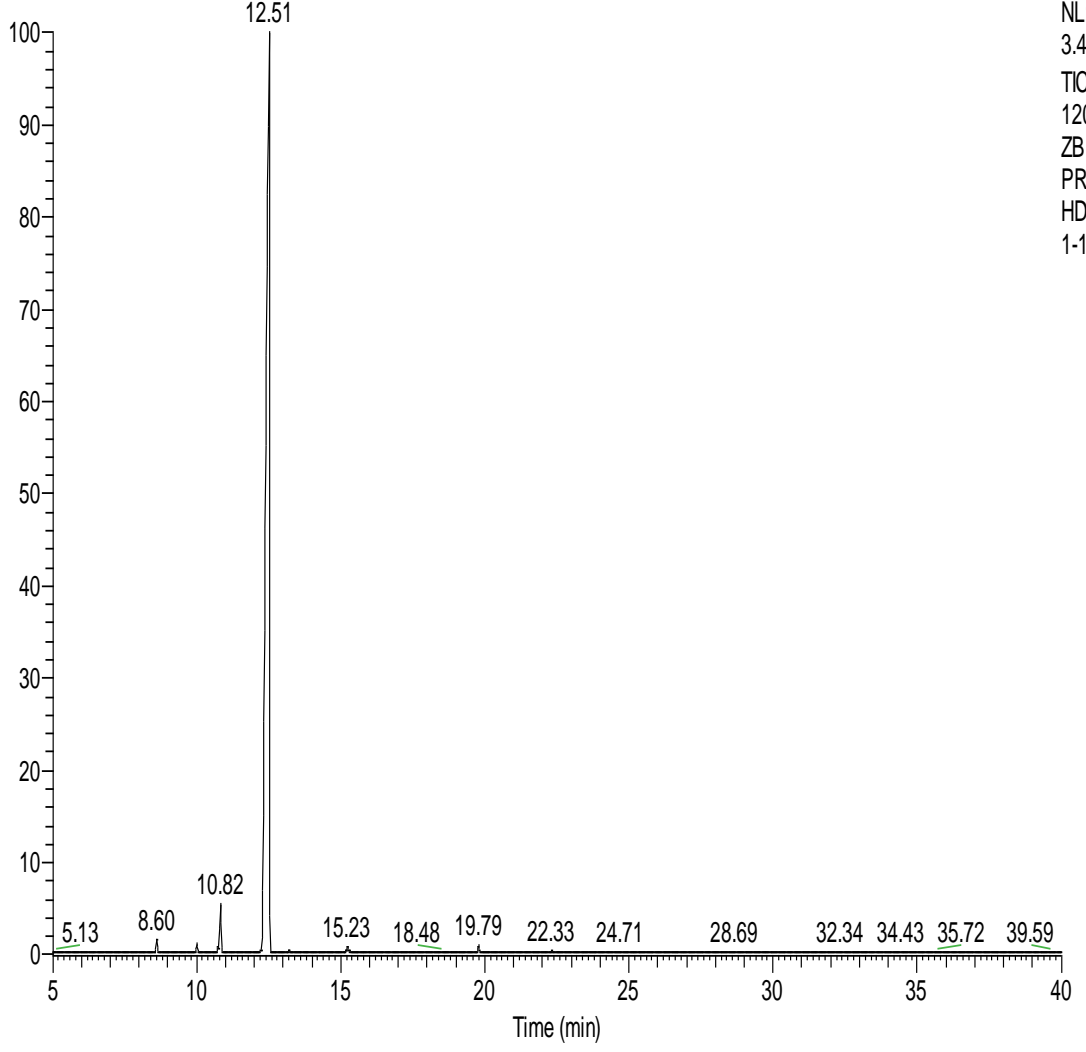
RT: 5.00 - 35.00



NL:
5.25E8
TIC F: MS
120410-
ZB1MS-30M-
LMN-10-06-
SC-16122010-
1-50SEYR

Alanya Dilimli portakalı SCFE özütü MS kromatogramı

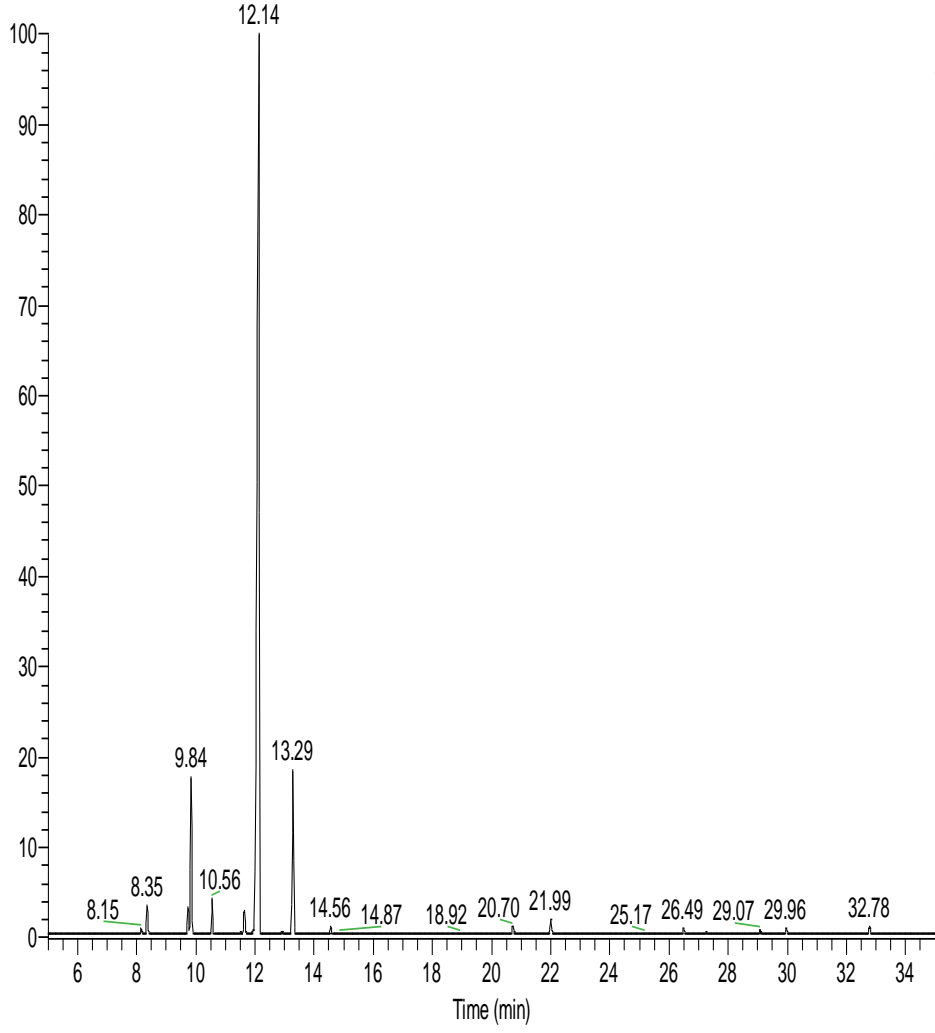
RT: 5.00 - 40.00



NL:
3.48E8
TIC F: MS
120410-
ZB1MS-30M-
PRT-10-02-
HD-01122010-
1-10SEY

Alanya Dilimli si portakalı SD özütü MS kromatogramı

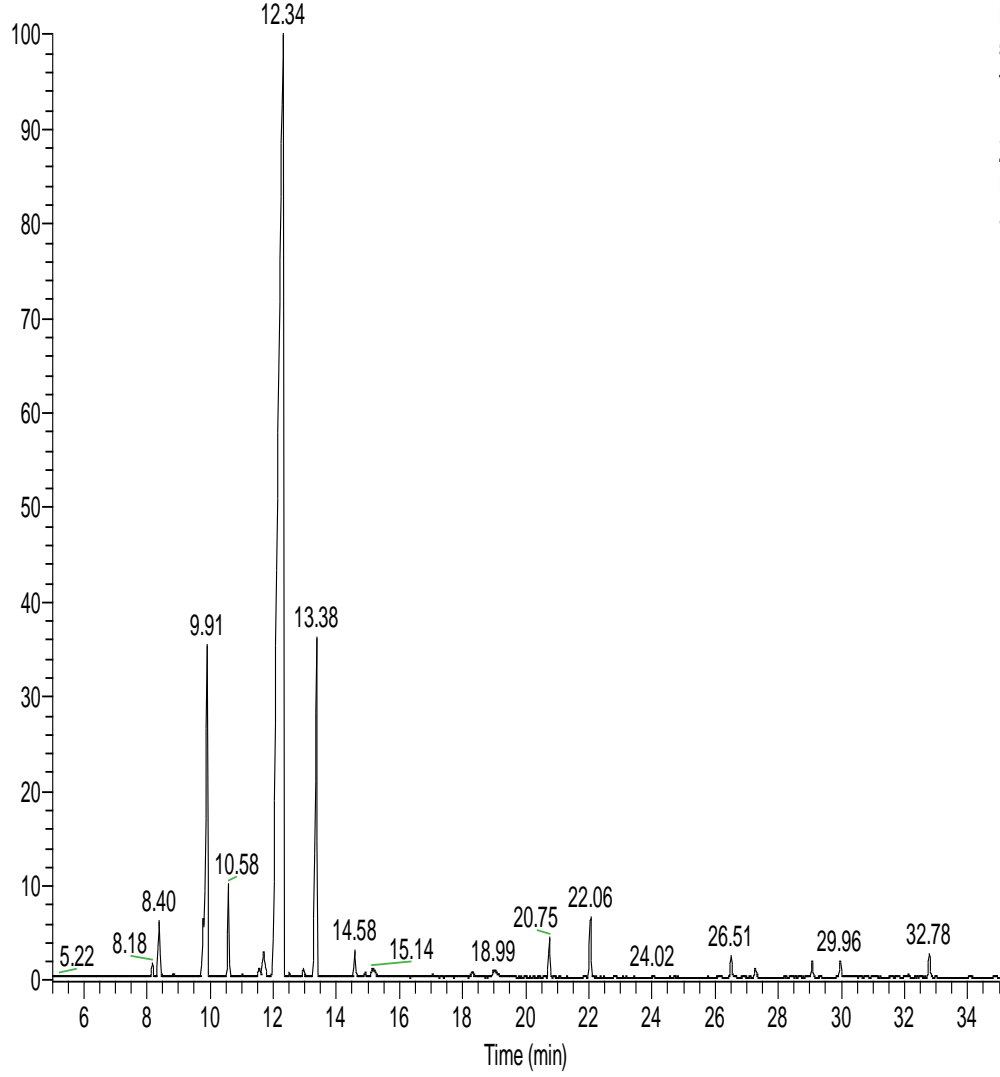
RT: 5.00 - 35.00



NL:
1.98E8
TIC F: MS
120411-
ZB1MS-30M-
LMN-10-04-
CP-16122010-
1-50SEYR

Kıbrıs limonu SS özütü MS kromatogramı

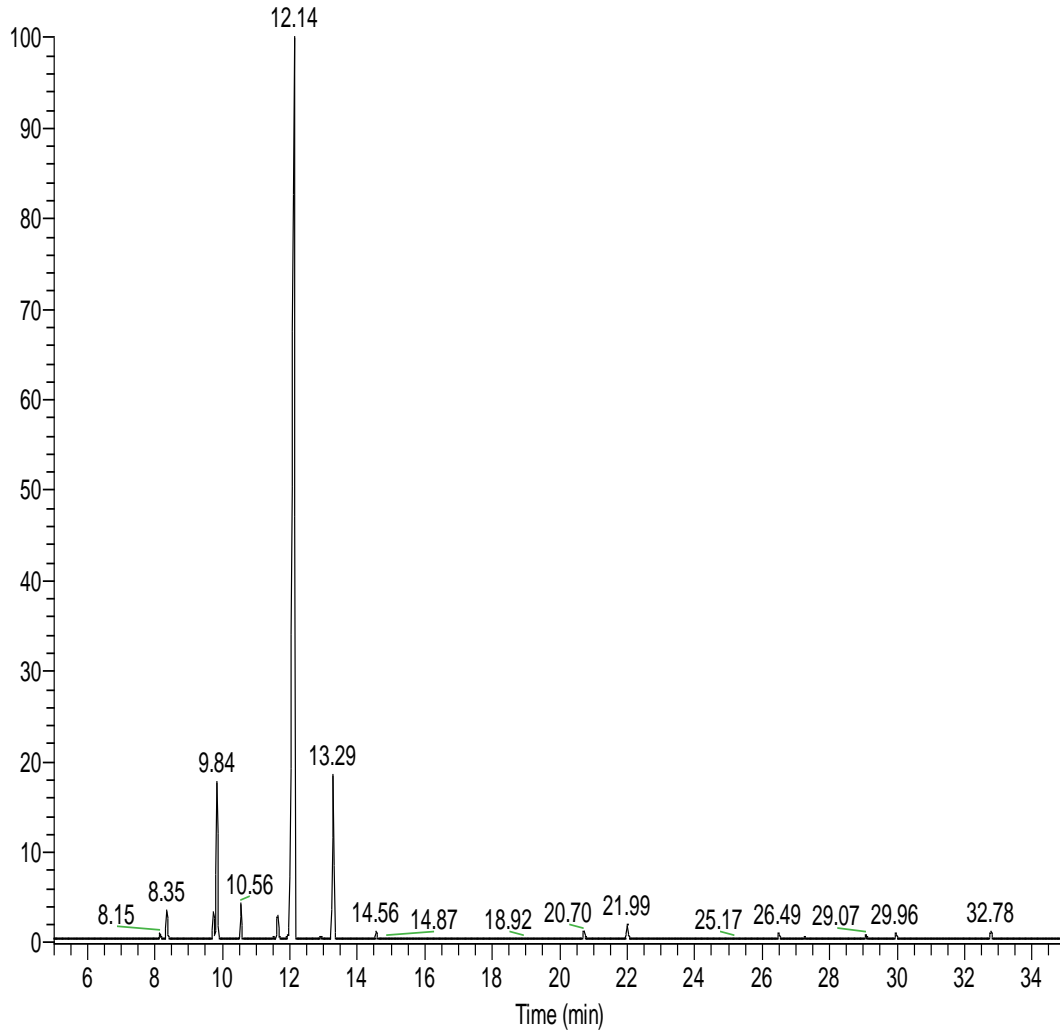
RT: 5.00 - 35.00



NL:
5.25E8
TIC F: MS
120410-
ZB1MS-30M-
LMN-10-06-
SC-16122010-
1-50SEYR

Kıbrıs limonu SCFE özütü MS kromatogramı

RT: 5.00 - 35.00



NL:
1.98E8
TIC F: MS
120411-
ZB1MS-30M-
LMN-10-04-
CP-16122010-
1-50SEYR

Kıbrıs limonu SD özütü MS kromatogramı

gry-10-01ss

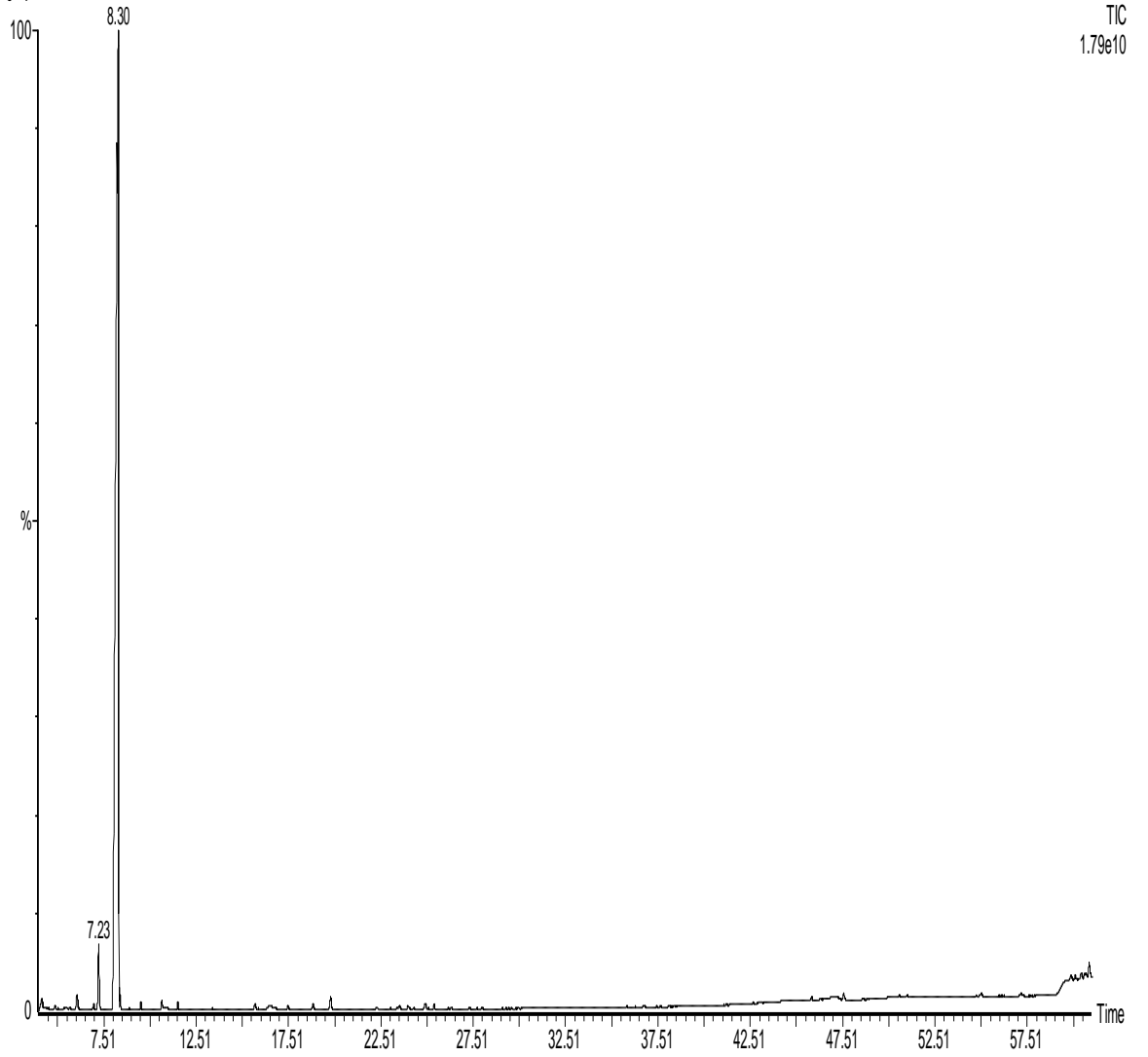
greylurtss

, 23-May-2012 + 14:28:11

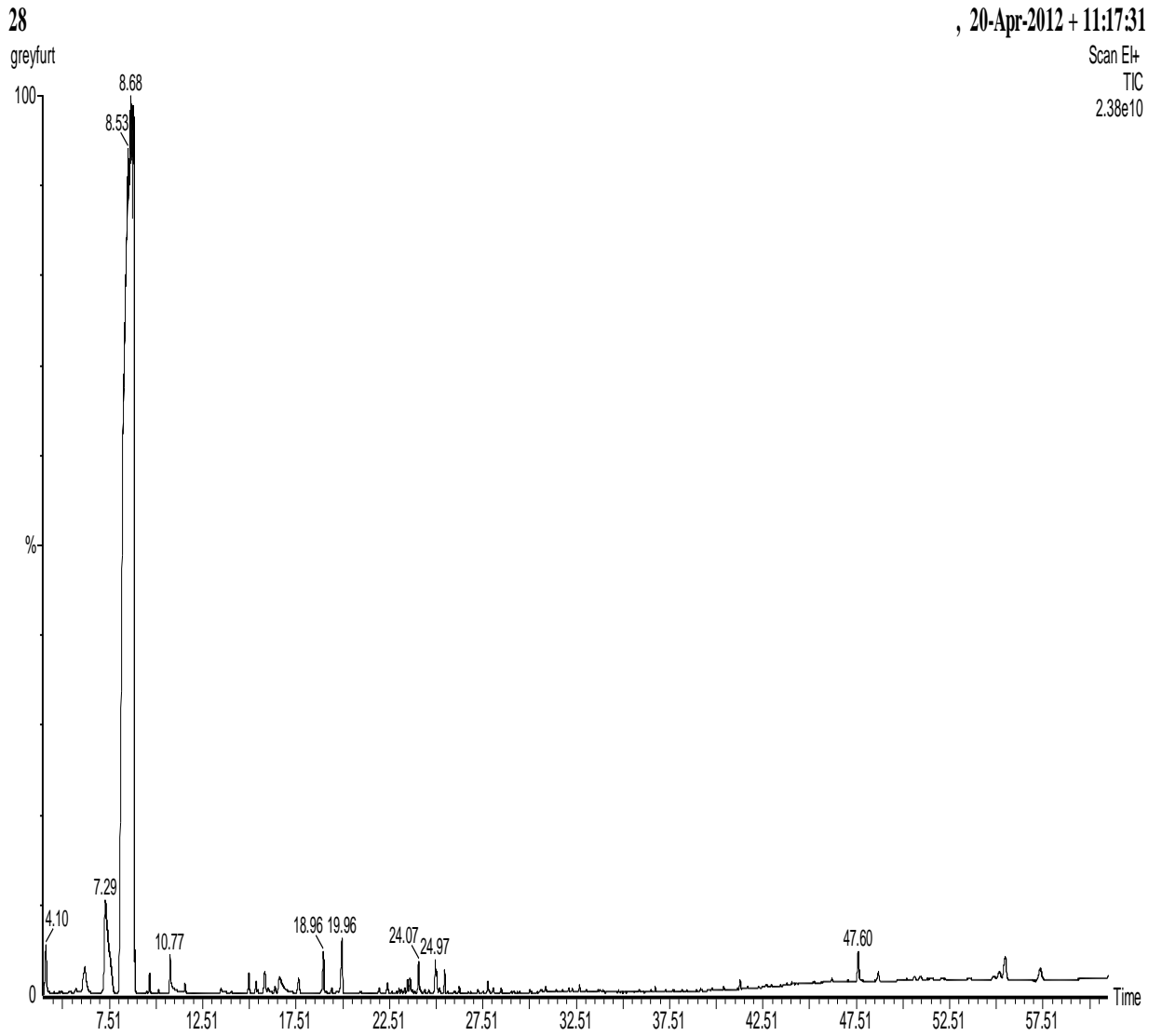
Scan E+

TIC

1.79e10



Star Ruby greylurtu SS özütleri MS kromatogramı

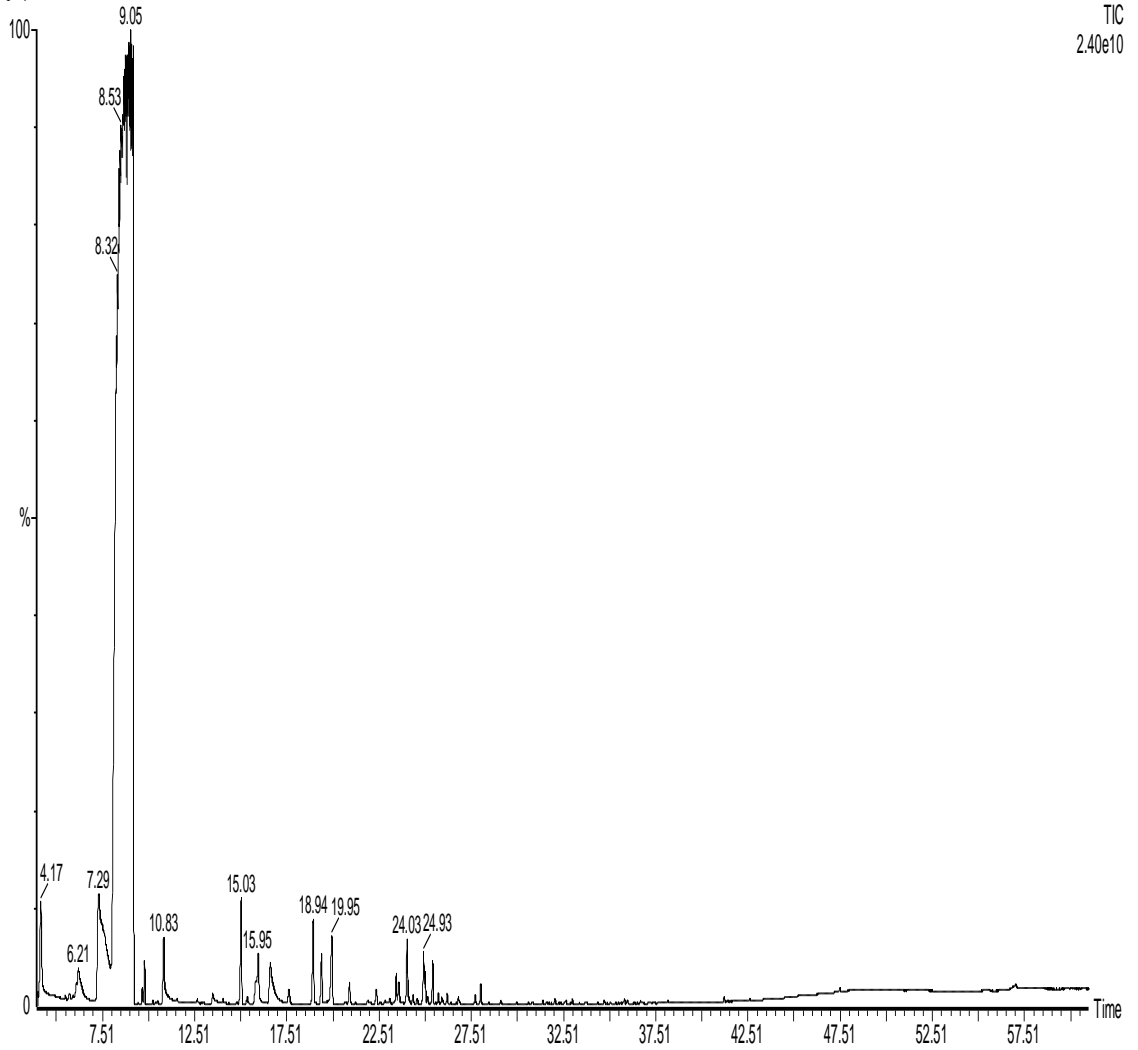


Star Ruby greylfurtu SCFE özütü MS kromatogramı

gry-10-02sd
greyfurtsd

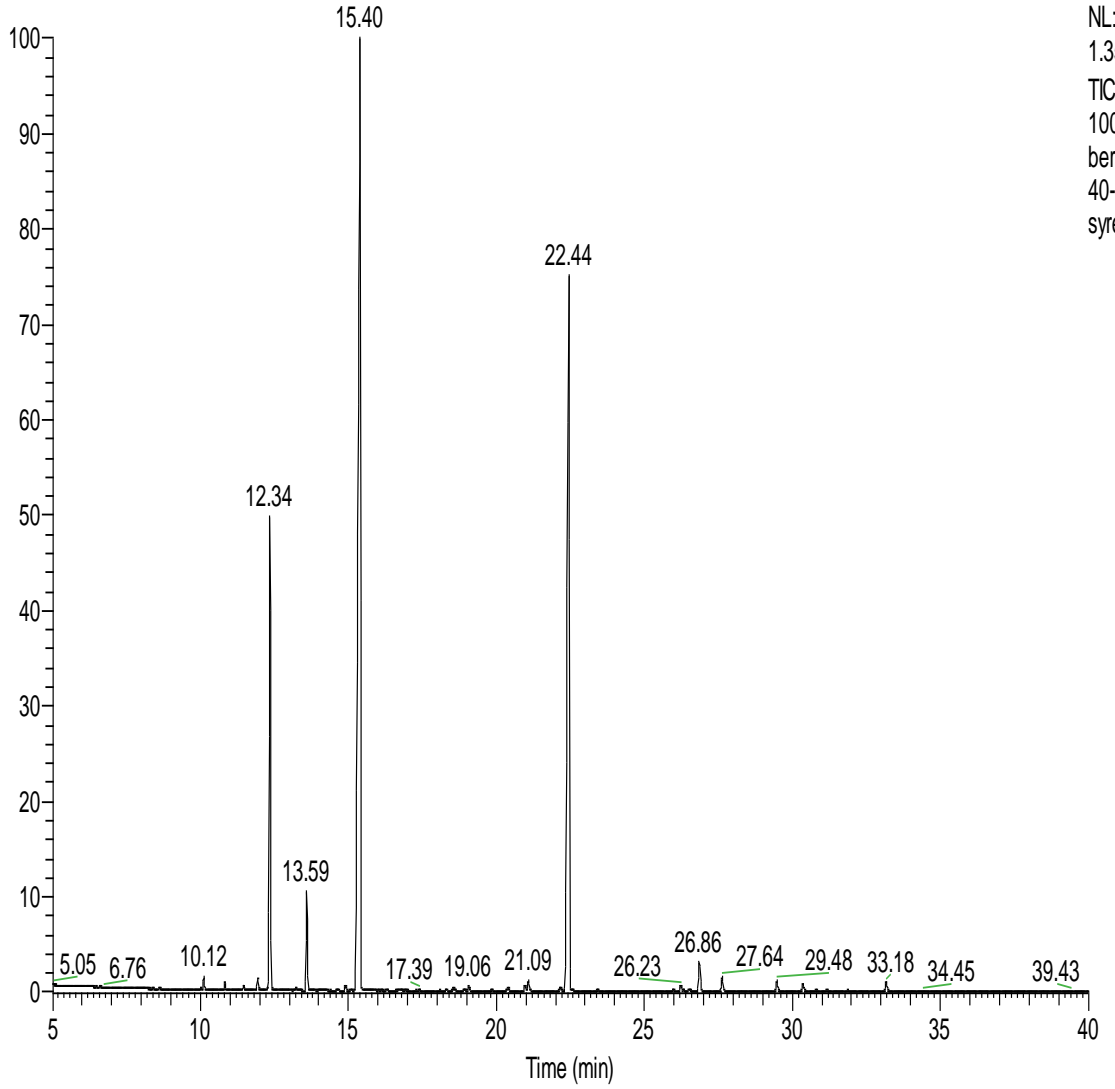
, 23-May-2012 + 15:46:21

Scan E1+
TIC
2.40e10



Star Ruby greyfurtu SD özütü MS kromatogramı

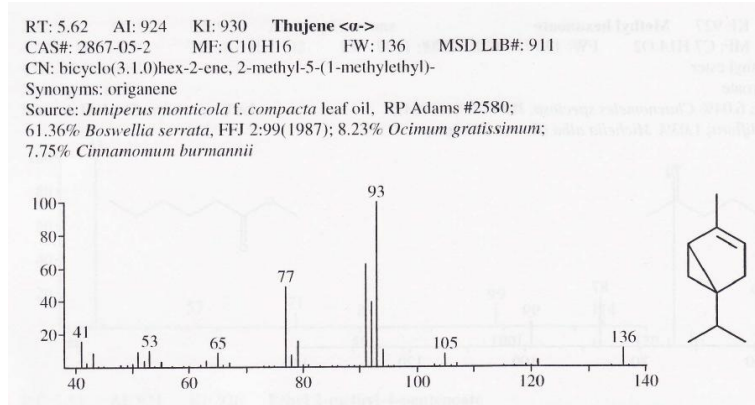
RT: 5.00 - 40.00



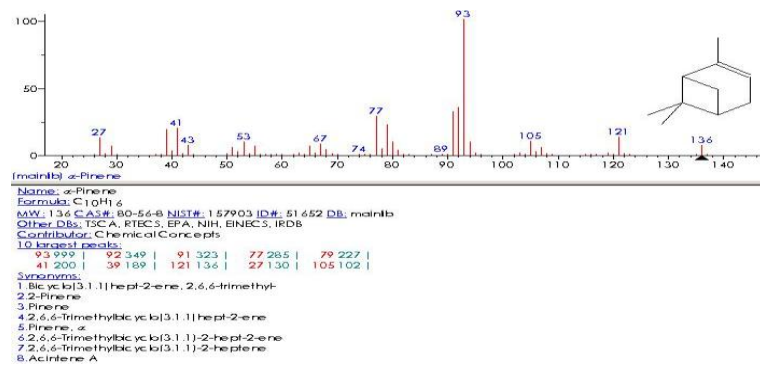
NL:
1.35E8
TIC F: MS
100728-
bergamut-
40-110-
syrelik

Bergamut SCFE özütü MS kromatogramı

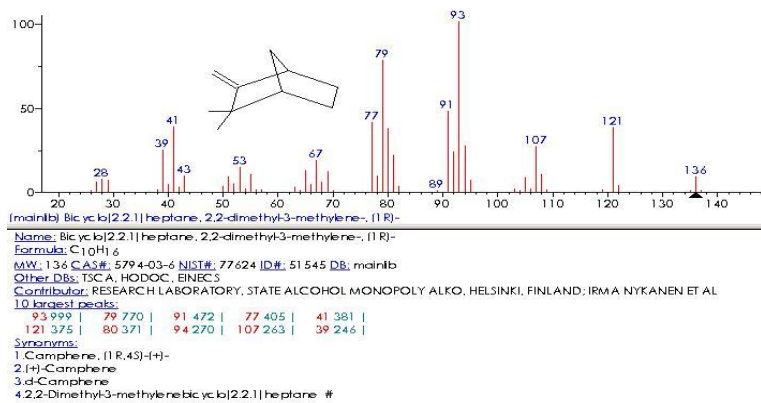
EKLER-B NIST 2.0 ve Adams[114] kütüphaneleri mass spektrumları



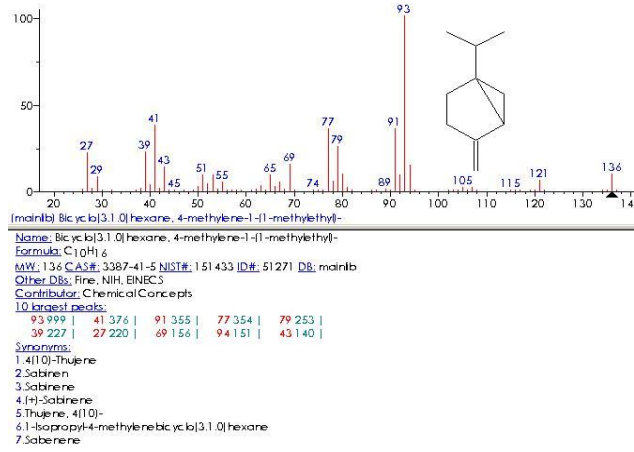
tujen



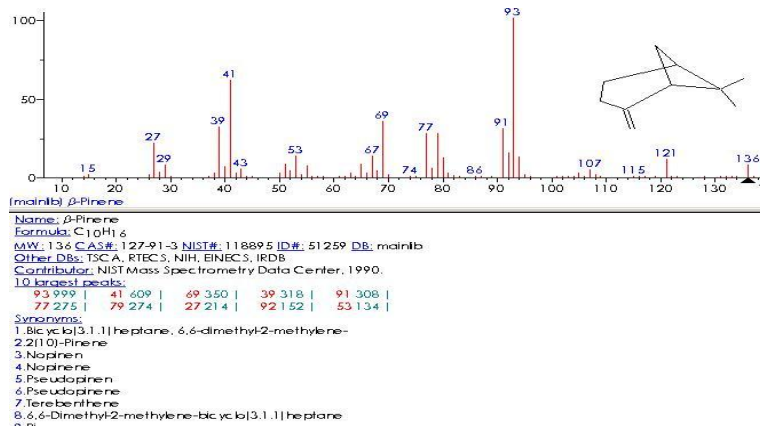
α-pinen



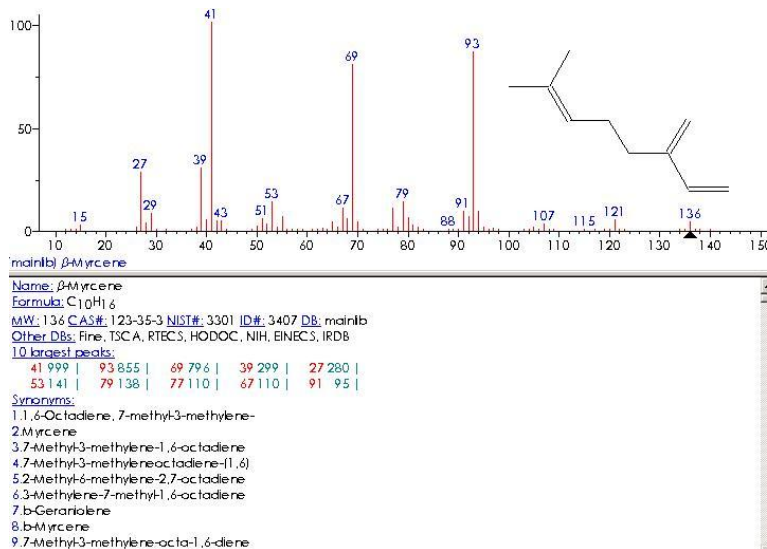
kamfen



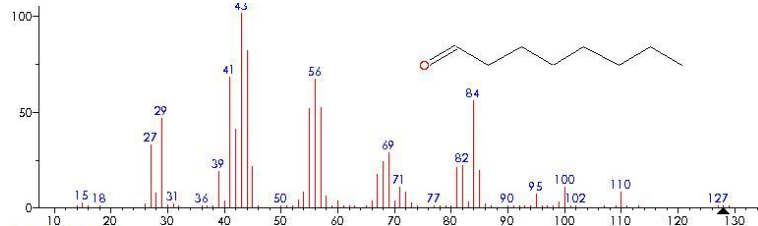
sabinen



beta-pinen



mirsen



(mainlib) Octanal

Name: Octanal
Formula: C₈H₁₆O

MW: 128 CAS#: 124-13-0 NIST#: 230512 ID#: 6013 DB: mainlib
Other DBs: Fire, TSCA, RTECS, HODOC, NIH, EINECS, IRDB
Contributor: Japan AIST/NIMC Database-Spectrum MS-NW-2944

10 largest peaks:

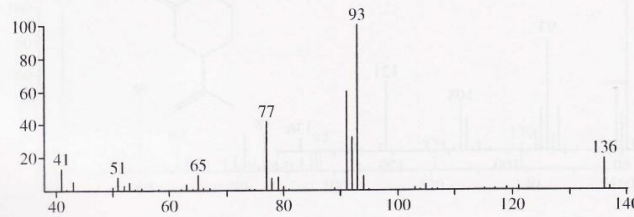
43 999 | 44 808 | 41 670 | 56 657 | 84 550 |
57 513 | 55 509 | 29 458 | 42 402 | 27 323 |

Synonyms:

1. n-Caprylaldehyde
2. n-Octaldehyd
3. n-Octanal
4. n-Octylal
5. Antifoam-LF
6. Caprylaldehyde
7. Capryle aldehyde
8. Octaldehyde

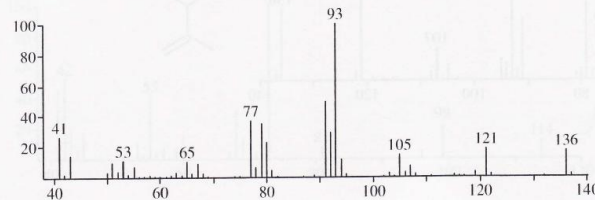
oktanal

RT: 7.85 AI: 1002 KI: 1002 **Phellandrene <α>**
CAS#: 99-83-2 MF: C₁₀H₁₆ FW: 136 MSD LIB#: 159
CN: methyl-5-(1-methylethyl)-1,3-cyclohexadiene <2>
Synonyms: menthadiene; p-mentha-1,5-diene; 1,3-cyclohexadiene
Source: distillation of black pepper, RP Adams #5452; 58.00% *Anethum graveolens* (herb),
JEOR 7:11(1995); 55.42% *Schinus molle*; 48.80% *Monodora myristica*

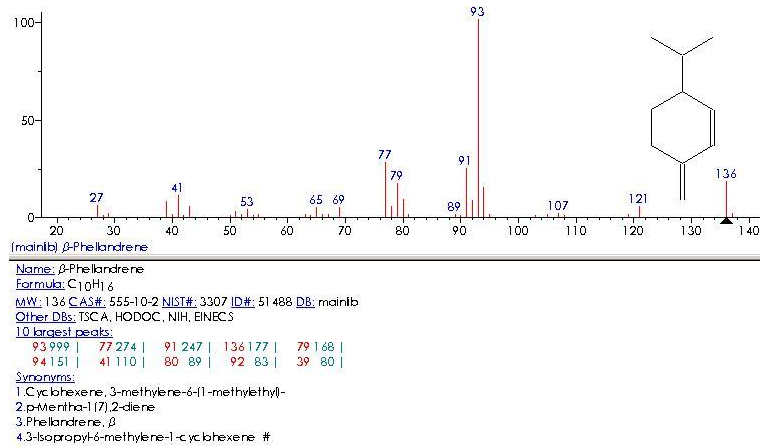
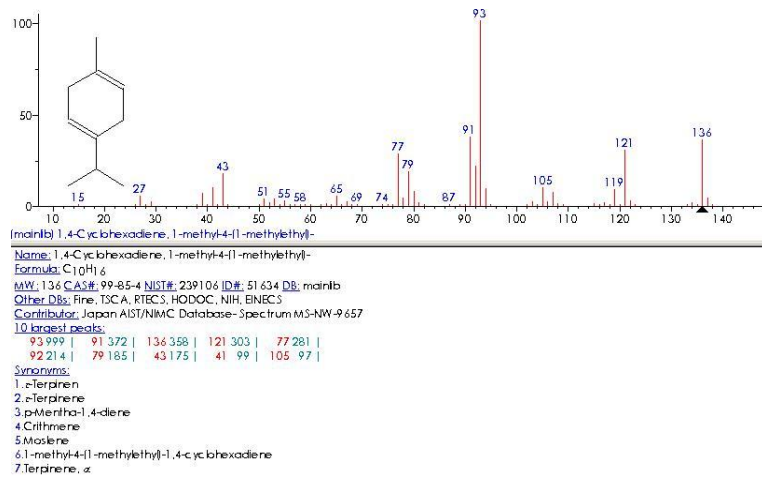
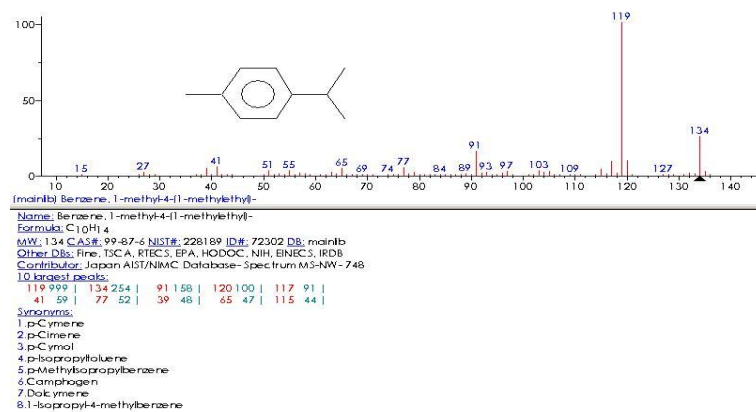


α-fellandren

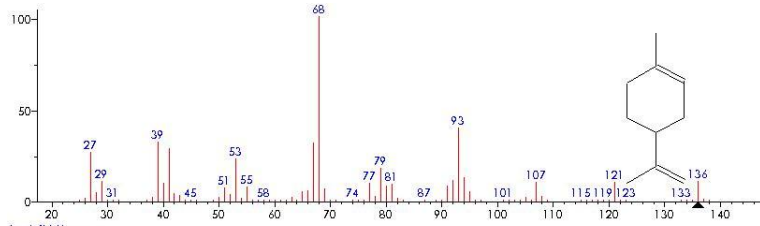
RT: 8.10 AI: 1008 KI: 1011 **Carene <δ-3>**
CAS#: 13466-78-9 MF: C₁₀H₁₆ FW: 136 MSD LIB#: 1655
CN: trimethylbicyclo(4,1,0)hept-3-ene <3,7,7>
Synonyms: none
Source: *Juniperus gamboana* ex RP Adams #2574; common in conifers; black pepper;
65.30% *Pistacia lentiscus*, FFJ 6:229(1991); 54.60% *Robinia pseudoacacia*;
44.00% *Abies semenovii*



δ-3-karen

 β -felandren α -terpinen

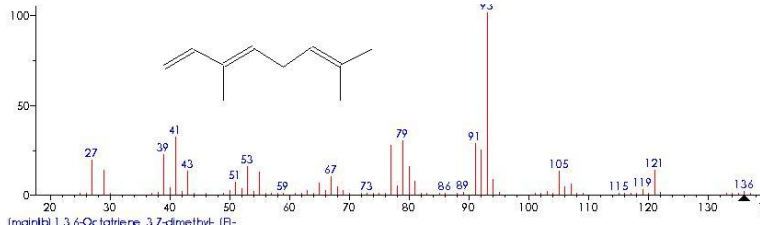
p-simen



mainlib) Limonene

Name: Limonene
 Formula: C₁₀H₁₆
 MW: 136 CAS#: 138-86-3 NIST#: 3308 ID#: 27725 DB: mainlib
 Other DBs: TSC A, RTECS, EPA, HODOC, NIH, EINECS, IRDB
 10 largest peaks:
 68 999 | 93 397 | 39 322 | 67 318 | 41 283 |
 27 266 | 53 232 | 79 177 | 94 131 | 92 114 |
 Synonyms:
 1. Cyclohexene, 1-methyl-4-[1-methylethenyl]-
 2. p-Mentha-1,8-diene
 3. α-Limonene
 4. Cajuputen
 5. Cajuputene
 6. Citren

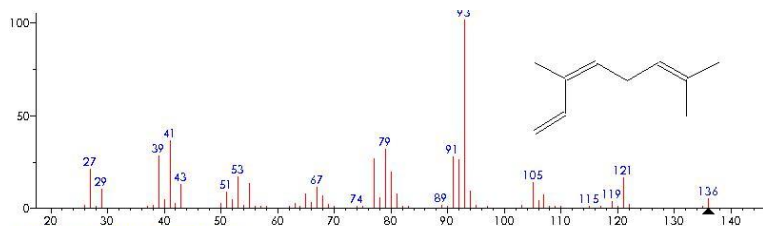
limonen



mainlib) 1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl-, (E)-

Name: 1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl-, (E)-
 Formula: C₁₀H₁₆
 MW: 136 CAS#: 3779-61-1 NIST#: 155333 ID#: 51261 DB: mainlib
 Other DBs: HODOC, EINECS
 Contributor: Chemical Concepts
 10 largest peaks:
 93 999 | 41 318 | 79 297 | 91 282 | 77 269 |
 92 245 | 39 219 | 27 190 | 80 156 | 53 154 |
 Synonyms:
 1. β-trans-Ocimene
 2. trans-β-Ocimene
 3. trans-3,7-Dimethyl-1,3,6-Octatriene
 4. Ocimene, trans-β-
 5. (E)-Ocimene
 6. trans-Ocimene
 7. β-Ocimene, E-

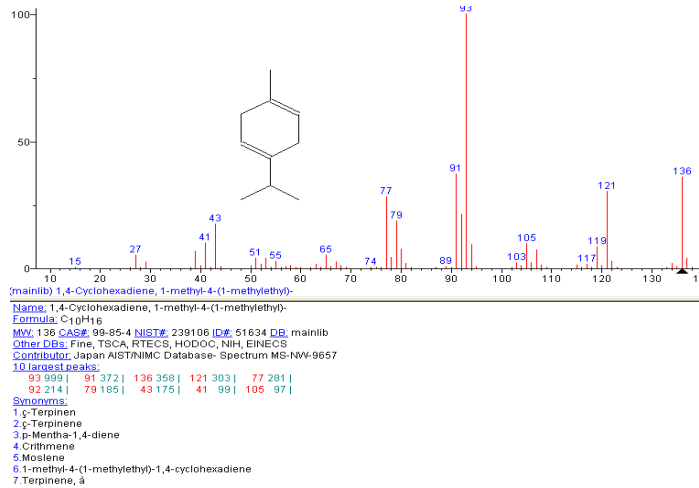
(E)-β-osimen



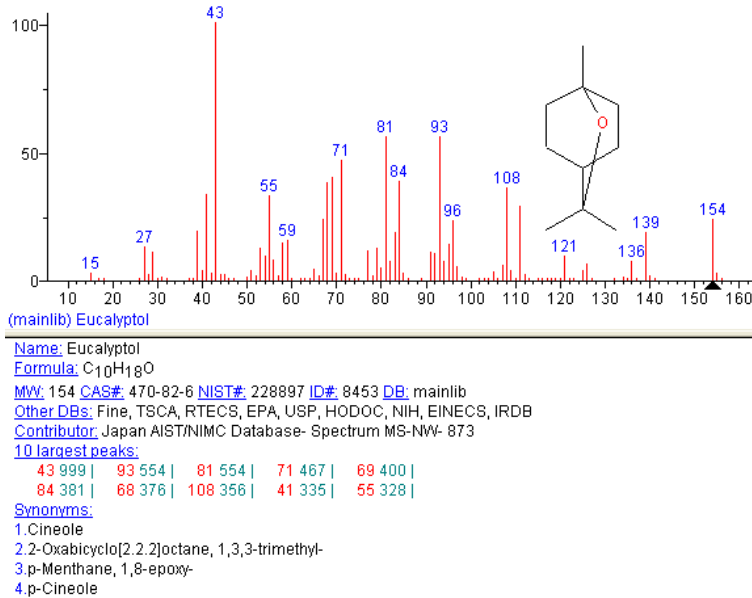
mainlib) 1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl-, (Z)-

Name: 1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl-, (Z)-
 Formula: C₁₀H₁₆
 MW: 136 CAS#: 3338-55-4 NIST#: 249378 ID#: 51262 DB: mainlib
 Other DBs: TSC A, HODOC, EINECS
 Contributor: TNO Volatile Compounds in Food - Chemical Concepts
 10 largest peaks:
 93 999 | 41 356 | 79 310 | 39 275 | 91 272 |
 77 258 | 92 255 | 27 205 | 80 191 | 53 165 |
 Synonyms:
 1. β-cis-Ocimene
 2. cis-β-Ocimene
 3. cis-3,7-Dimethyl-1,3,6-Octatriene
 4. Ocimene, cis-β-
 5. Z-Ocimene

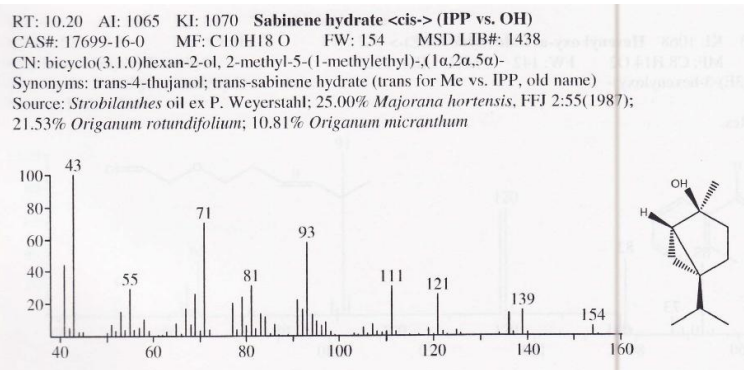
(Z)-β-osimen



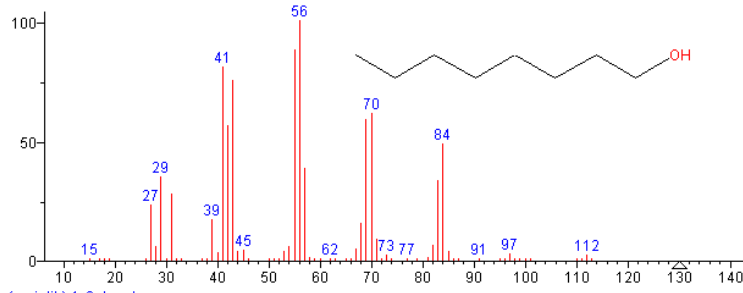
γ- terpinen



1,8 sineol



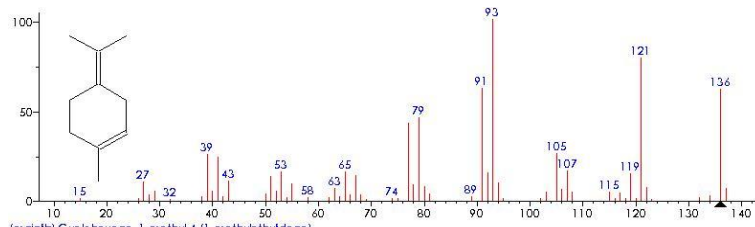
cis-sabinen hidrat



(mainlib) 1-Octanol

Name: 1-Octanol
 Formula: C₈H₁₈O
 MW: 130 CAS#: 111-87-5 NIST#: 228852 ID#: 19130 DB: mainlib
 Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, HODOC, NIH, EINECS, IRDB
 Contributor: Japan AIST/NIMC Database- Spectrum MS-NW- 942
 10 largest peaks:
 56 999 | 55 875 | 41 807 | 43 749 | 70 610 |
 69 586 | 42 563 | 84 487 | 57 385 | 29 348 |
 Synonyms:
 1. Octyl alcohol
 2. n-Octan-1-ol
 3. n-Octanol

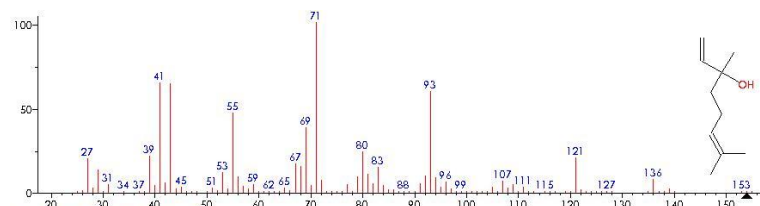
oktanol



(mainlib) Cyclic hexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-

Name: Cyclic hexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-
 Formula: C₁₀H₁₆
 MW: 136 CAS#: 584-62-9 NIST#: 114838 ID#: 51852 DB: mainlib
 Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, EPA, HODOC, EINECS, IRDB
 Contributor: NIST Mass Spectrometry Data Center, 1990
 10 largest peaks:
 93 999 | 121 783 | 91 617 | 136 614 | 79 457 |
 77 428 | 105 260 | 39 253 | 41 240 | 107 165 |
 Synonyms:
 1. p-Menthyl-1,4(8)-diene
 2. Terpinolen
 3. Terpinolene
 4. UN2541
 5. α-Terpinolen
 6. 1-Methyl-4-(1-methylethylidene)-1-cyclohexene #

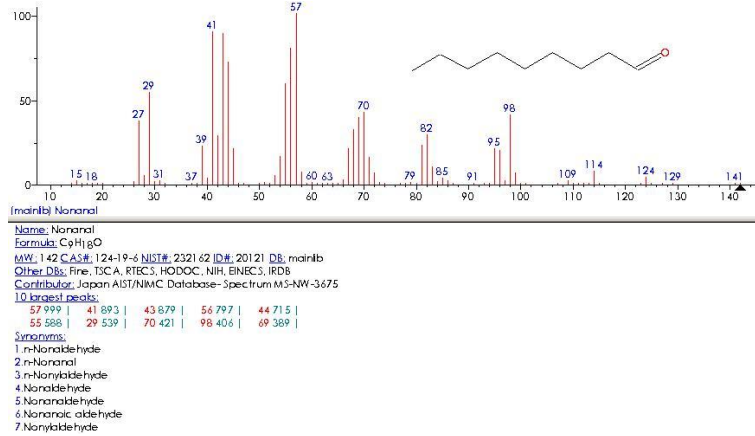
terpinolen



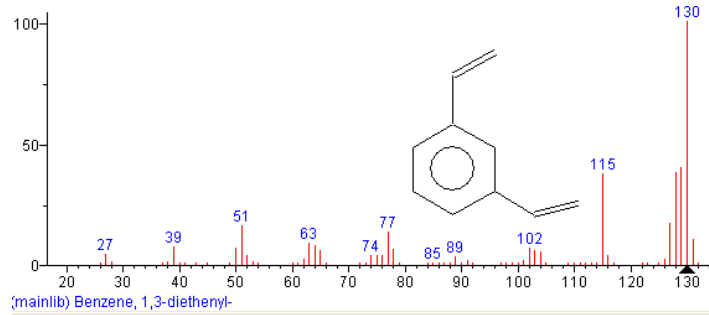
(mainlib) 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-

Name: 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-
 Formula: C₁₀H₁₈O
 MW: 154 CAS#: 78-70-6 NIST#: 191875 ID#: 30690 DB: mainlib
 Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, NIH, EINECS, IRDB
 Contributor: Chemical Concepts
 10 largest peaks:
 71 999 | 41 642 | 43 640 | 93 591 | 55 469 |
 69 381 | 80 241 | 39 217 | 121 206 | 27 198 |
 Synonyms:
 1. β-Linalool
 2. Linalol
 3. Linalol
 4. Linalol alcohol
 5. 2,6-Dimethyl-2,7-octadien-6-ol
 6. α-Ocimolol
 7. p-Linalool
 8. Linalool (d)

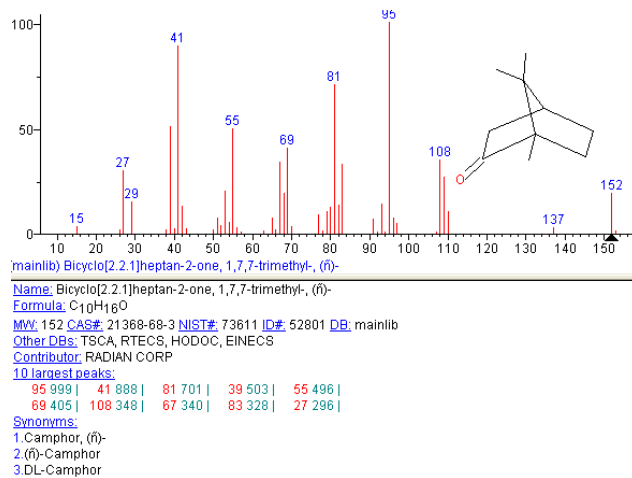
linalool



nonanal

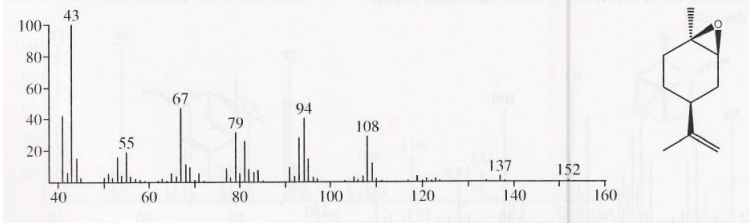


1,3-divinil benzen

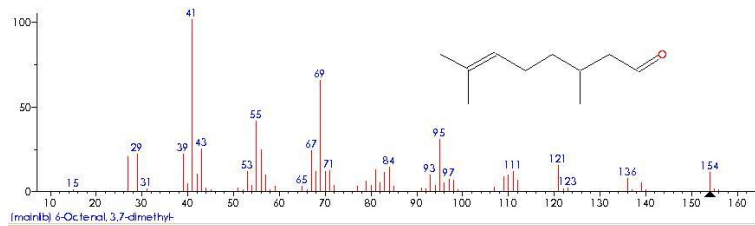


kamfor

RT: 13.10 AI: 1137 KI: 1142 **Limonene oxide <trans> (Me vs. IPP)**
 CAS#: 4959-35-7 MF: C₁₀H₁₆O FW: 152 MSD LIB#: 1008
 CN: 7-oxabicyclo(4.1.0)heptane, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (1 α ,4 β ,6 α)
 Synonyms: 1,2-epoxy-trans-p-menth-3-ene
 Source: Aldrich Chem.



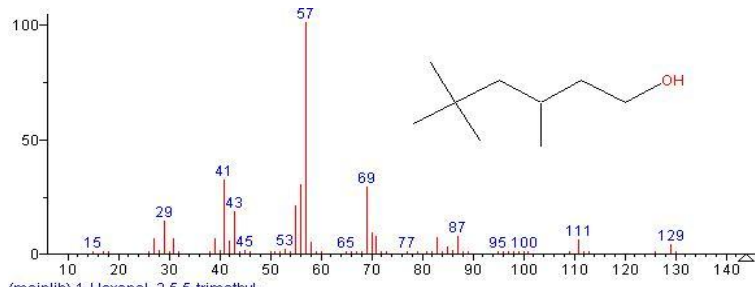
trans-limonen oksit



(mainlib) 6-Octenal, 3,7-dimethyl-

Name: 6-Octenal, 3,7-dimethyl-
 Formula: C₁₀H₁₈O
 MW: 154 CAS#: 106-23-0 NIST#: 21640 ID#: 3044 DB: mainlib
 Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, NIH, EINECS, IRDB
 10 largest peaks:
 41 999 | 69 642 | 55 407 | 95 302 | 43 247 |
 56 239 | 67 235 | 29 215 | 39 213 | 27 202 |
 Synonyms:
 1. β -Citronellal
 2. Citronelal
 3. Rhodinal
 4. 3,7-Dimethyl-6-octenal
 5. Levo-citronellal

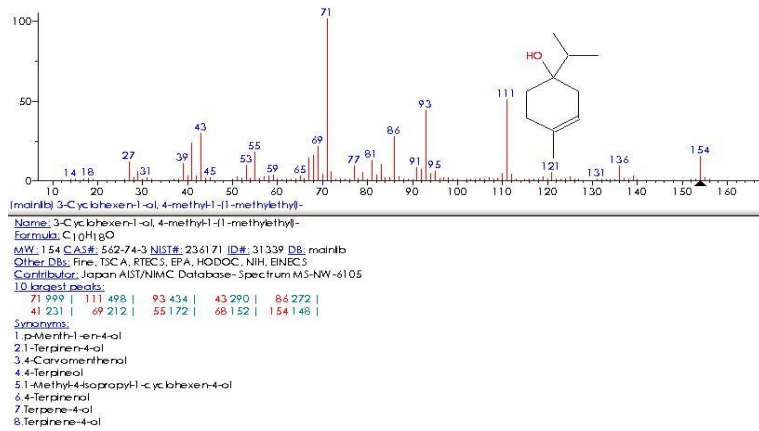
sitronellal



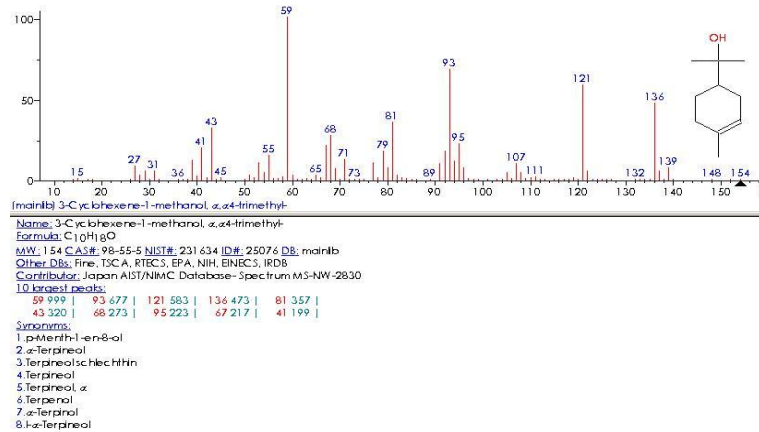
(mainlib) 1-Hexanol, 3,5,5-trimethyl-

Name: 1-Hexanol, 3,5,5-trimethyl-
 Formula: C₉H₂₀O
 MW: 144 CAS#: 3452-97-9 NIST#: 227621 ID#: 20243 DB: mainlib
 Other DBs: Fine, TSCA, HODOC, NIH, EINECS, IRDB
 Contributor: Japan AIST/NIMC Database- Spectrum MS-NW-5394
 10 largest peaks:
 57 999 | 41 316 | 56 298 | 69 288 | 55 204 |
 43 180 | 29 141 | 70 90 | 87 73 | 71 72 |
 Synonyms:
 1. Nonyl
 2. 3,5,5-Trimethyl-1-hexanol
 3. 3,5,5-Trimethylhexanol
 4. 4,5,5-Trimethyl n-hexanol
 5. 3,5,5-Trimethylhexan-1-ol
 6. Nonanol

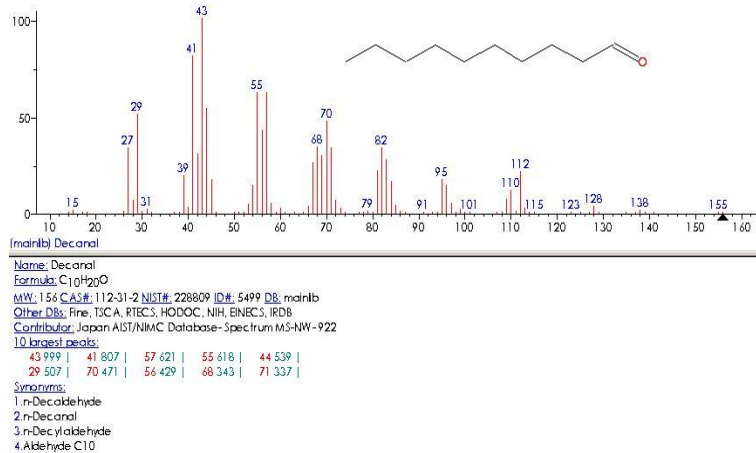
nonanol



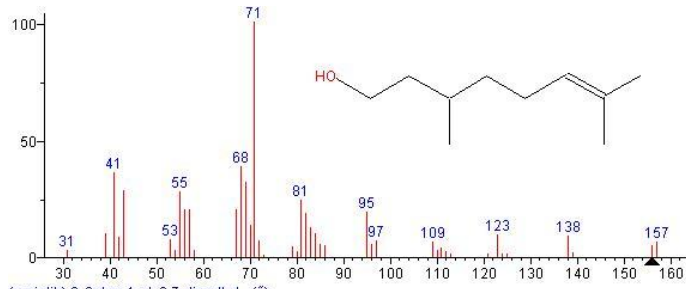
terpinen-4-ol



alpha-terpineol



dekanal



(mainlib) 6-Octen-1-ol, 3,7-dimethyl-, (R)-

Name: 6-Octen-1-ol, 3,7-dimethyl-, (R)-

Formula: C₁₀H₂₀O

MW: 156 CAS#: 26489-01-0 NIST#: 32947 ID#: 31171 DB: mainlib

Other DBs: TSCA, HODOC, EINECS

10 largest peaks:

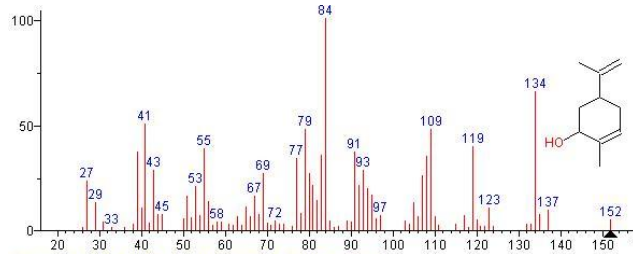
71 999 | 68 381 | 41 360 | 69 315 | 43 282 |
55 279 | 81 243 | 56 202 | 57 200 | 67 200 |

Synonyms:

1. (R)-Citronellol

2. DL-Citronellol

sitronellol



(mainlib) 2-Cyclohexen-1-ol, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-, cis-

Name: 2-Cyclohexen-1-ol, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-, cis-

Formula: C₁₀H₁₆O

MW: 152 CAS#: 1197-06-4 NIST#: 107006 ID#: 42617 DB: mainlib

Other DBs: NIH

Contributor: N.W. Davies, Centr. Sci. Lab., Univ. Tasmania, Hobart, Australia

10 largest peaks:

84 999 | 134 652 | 41 502 | 79 474 | 109 474 |
119 395 | 55 385 | 91 370 | 39 370 | 93 354 |

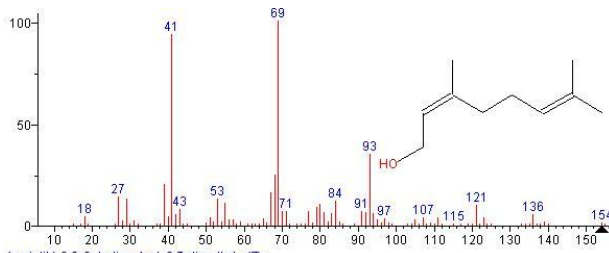
Synonyms:

1. p-Mentha-6,8-dien-2-ol, cis-

2. cis-Carveol

3. 5-Isopropenyl-2-methyl-2-cyclohexen-1-ol #

cis-karveol



(mainlib) 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, (Z)-

Name: 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, (Z)-

Formula: C₁₀H₁₈O

MW: 154 CAS#: 106-25-2 NIST#: 233928 ID#: 28281 DB: mainlib

Other DBs: TSCA, RTECS, HODOC, NIH, EINECS, IRDB

Contributor: Japan AIST/NIMC Database- Spectrum MS-NW-1493

10 largest peaks:

69 999 | 41 934 | 93 348 | 68 245 | 39 201 |
67 158 | 27 138 | 29 129 | 53 128 | 84 118 |

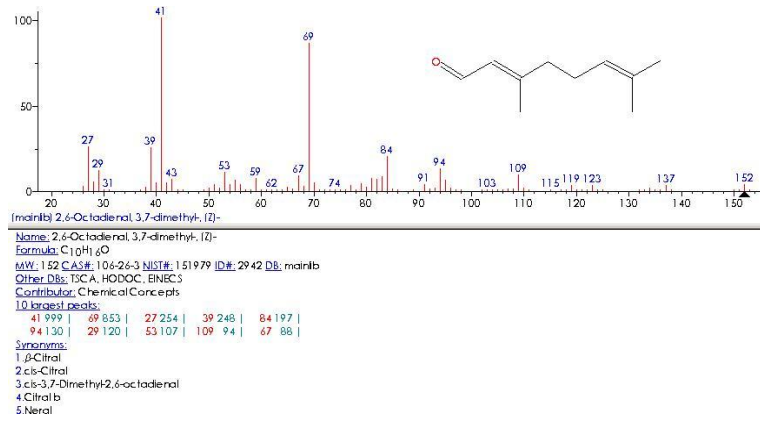
Synonyms:

1. cis-Ceraniol

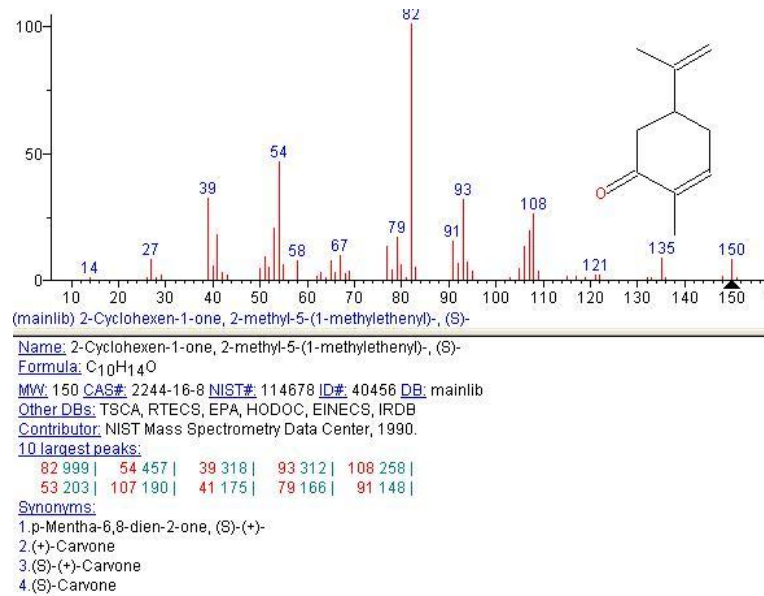
2. cis-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol

3. Nerol

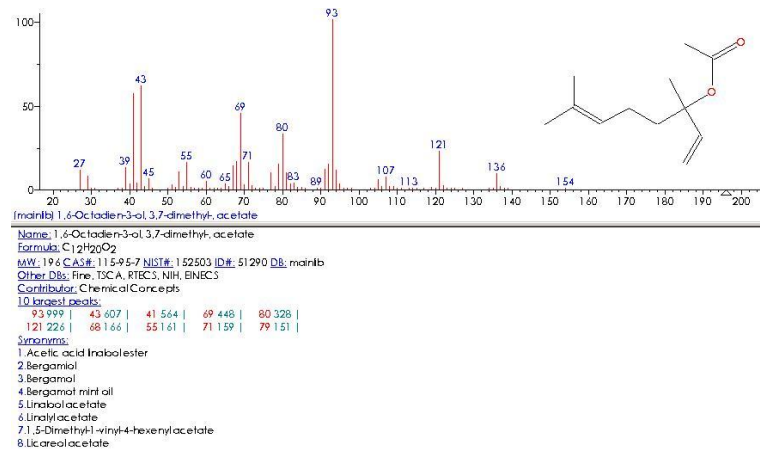
nerol



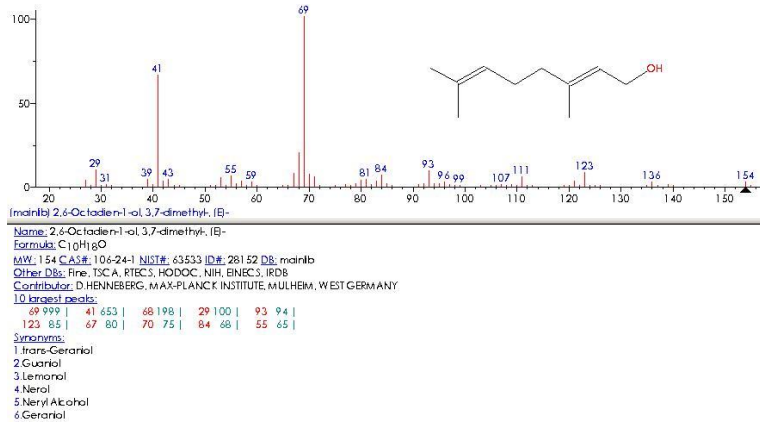
neral



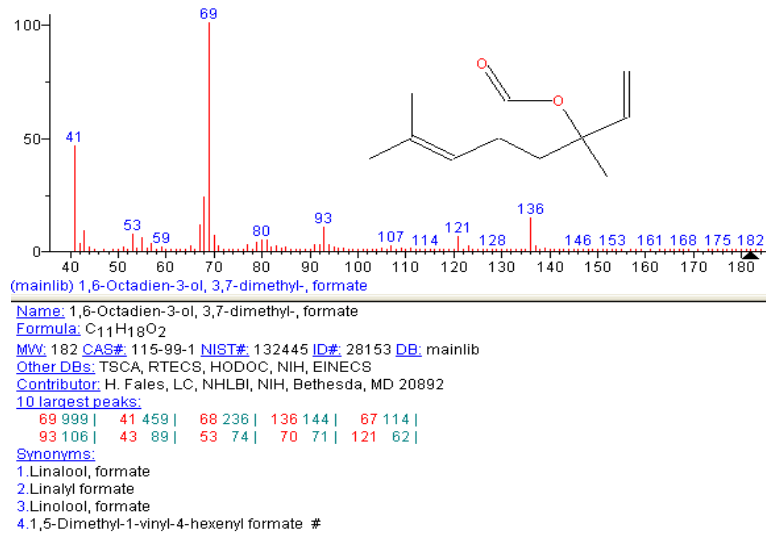
karvon



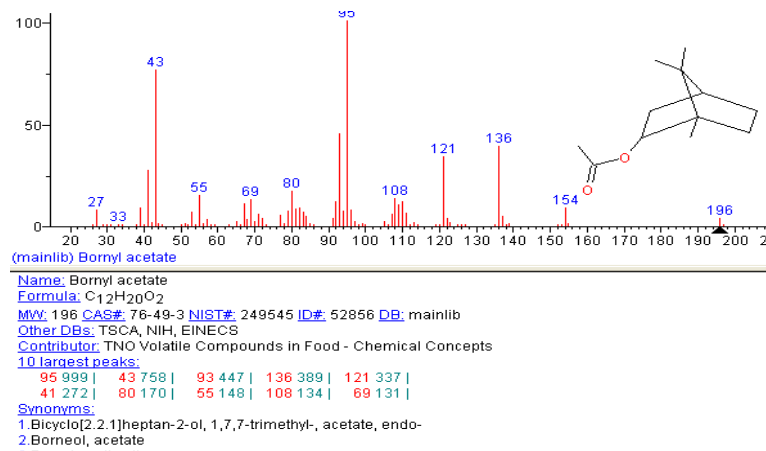
linalil asetat



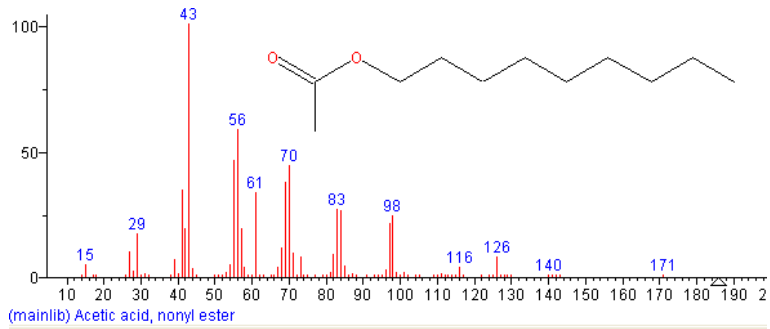
geraniol



linalil format



bornil asetat



Name: Acetic acid, nonyl ester

Formula: C₁₁H₂₂O₂

MW: 186 CAS#: 143-13-5 NIST#: 232527 ID#: 6791 DB: mainlib

Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, HODOC, NIH, EINECS, IRDB

Contributor: Japan AIST/NIMC Database- Spectrum MS-NW-5168

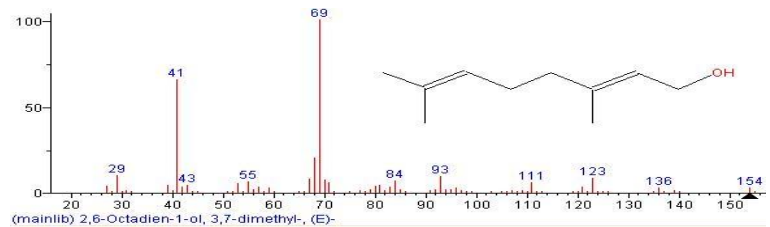
10 largest peaks:

43 999 | 56 580 | 55 458 | 70 437 | 69 372 |
41 341 | 61 332 | 83 266 | 84 260 | 98 242 |

Synonyms:

1. n-Nonanyl acetate
2. n-Nonyl acetate

nonil asetat



Name: 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, (E)-

Formula: C₁₀H₁₈O

MW: 154 CAS#: 106-24-1 NIST#: 63533 ID#: 28152 DB: mainlib

Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, HODOC, NIH, EINECS, IRDB

Contributor: D.HENNEBERG, MAX-PLANCK INSTITUTE, MULHEIM, WEST GERMANY

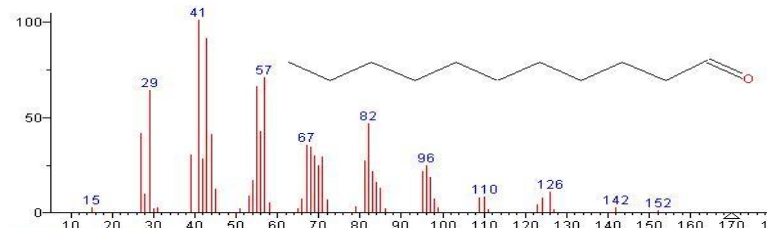
10 largest peaks:

69 999 | 41 653 | 68 198 | 29 100 | 93 94 |
123 85 | 67 80 | 70 75 | 84 68 | 55 65 |

Synonyms:

1. trans-Geraniol
2. Guaniol
3. Lemonol
4. Nerol
5. Neryl Alcohol
6. Geraniol

geraniol



Name: Undecanal

Formula: C₁₁H₂₂O

MW: 170 CAS#: 112-44-7 NIST#: 113284 ID#: 2190 DB: mainlib

Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, HODOC, NIH, EINECS, IRDB

Contributor: NIST Mass Spectrometry Data Center, 1990.

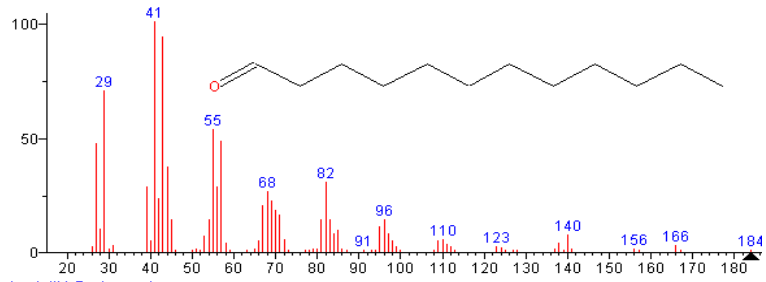
10 largest peaks:

41 999 | 43 902 | 57 699 | 55 653 | 29 631 |
82 461 | 56 419 | 27 410 | 44 406 | 67 346 |

Synonyms:

1. n-Undecanal
2. n-Undecyl aldehyde
3. Hendecanal

undekanal



(mainlib) Dodecanal

Name: Dodecanal

Formula: C₁₂H₂₄O

MW: 184 CAS#: 112-54-9 NIST#: 35822 ID#: 2067 DB: mainlib

Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, HODOC, NIH, EINECS, IRDB

Contributor: R.T.HOLMAN,UNIVERSITY OF MINNESOTA

10 largest peaks:

41 999	43 930	29 700	55 530	57 480
27 470	44 370	82 300	56 280	39 280

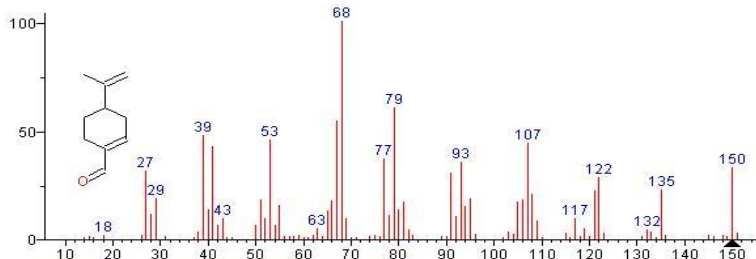
Synonyms:

1.Lauraldehyde

2.n-Dodecanal

3.n-Dodecyl aldehyde

dodekanal



(mainlib) 1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 4-(1-methylethenyl)-

Name: 1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 4-(1-methylethenyl)-

Formula: C₁₀H₁₄O

MW: 150 CAS#: 2111-75-3 NIST#: 4623 ID#: 27675 DB: mainlib

Other DBs: TSCA, RTECS, HODOC, NIH, EINECS

10 largest peaks:

68 999	79 600	67 542	39 476	53 456
107 438	41 422	77 367	93 351	150 328

Synonyms:

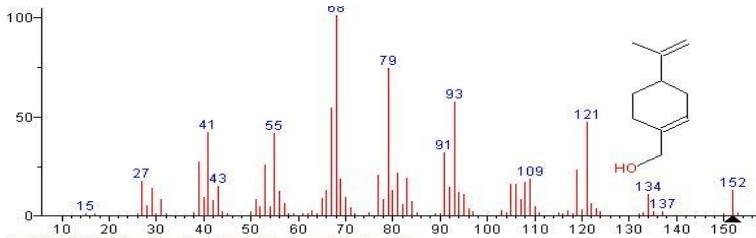
1.1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 4-isopropenyl-

2.Perilla aldehyde

3.Perillal

4.Perillaldehyde

peril aldehyt



(mainlib) 1-Cyclohexene-1-methanol, 4-(1-methylethenyl)-

Name: 1-Cyclohexene-1-methanol, 4-(1-methylethenyl)-

Formula: C₁₀H₁₆O

MW: 152 CAS#: 536-59-4 NIST#: 4847 ID#: 27677 DB: mainlib

Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, HODOC, EINECS

10 largest peaks:

68 999	79 732	93 566	67 533	121 462
41 416	55 407	91 310	39 269	53 249

Synonyms:

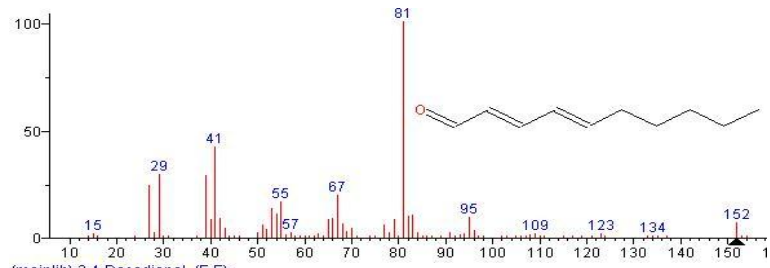
1.p-Mentha-1,8-dien-7-ol

2.Perilla alcohol

3.Perillic alcohol

4.Perillol

peril alkohol



(mainlib) 2,4-Decadienal, (E,E)-

Name: 2,4-Decadienal, (E,E)-

Formula: C₁₀H₁₆O

MW: 152 CAS#: 25152-84-5 NIST#: 133281 ID#: 39332 DB: mainlib

Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, EINECS

Contributor: NIST Mass Spectrometry Data Center, 1994

10 largest peaks:

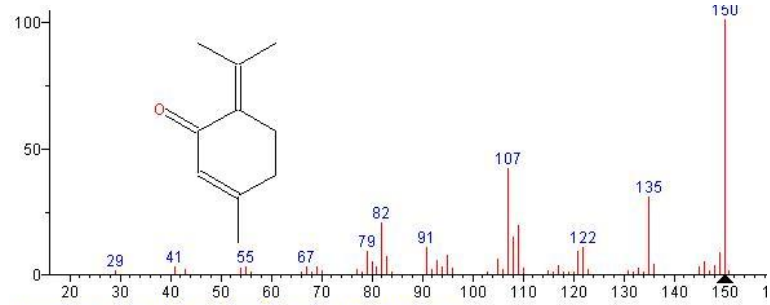
81 999 | 41 419 | 29 290 | 39 286 | 27 243 |

67 194 | 55 164 | 53 134 | 54 110 | 83 103 |

Synonyms:

- 1.(E,E)-2,4-Decadienal
- 2.trans-2, trans-4-Decadienal
- 3.trans,trans-2,4-Decadien-1-al
- 4.trans,trans-2,4-Decadienal

(E,E)-2,4-dekadienal



(mainlib) 2-Cyclohexen-1-one, 3-methyl-6-(1-methylethylidene)-

Name: 2-Cyclohexen-1-one, 3-methyl-6-(1-methylethylidene)-

Formula: C₁₀H₁₄O

MW: 150 CAS#: 491-09-8 NIST#: 43892 ID#: 97183 DB: mainlib

Other DBs: TSCA, HODOC, EINECS

Contributor: G.BRAMMER, UNIVERSITY OF TEXAS

10 largest peaks:

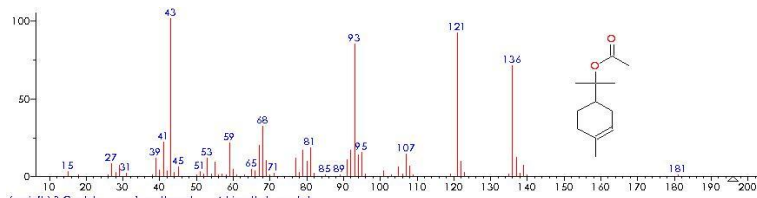
150 999 | 107 412 | 135 304 | 82 202 | 109 189 |

108 143 | 122 102 | 91 102 | 121 91 | 79 87 |

Synonyms:

1. p-Mentha-1,4(8)-dien-3-one
2. Piperitenone
3. Pulespenone
4. 3-Terpinolenone
5. 3-Methyl-6-(1-methylethylidene)-2-cyclohexen-1-one #

piperitenon



(mainlib) 3-Cyclohexene-1-methanol, alpha,4-trimethyl-, acetate

Name: 3-Cyclohexene-1-methanol, alpha,4-trimethyl-, acetate

Formula: C₁₂H₂₀O₂

MW: 196 CAS#: 80-26-2 NIST#: 22417 ID#: 10240 DB: mainlib

Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, HODOC, EINECS

10 largest peaks:

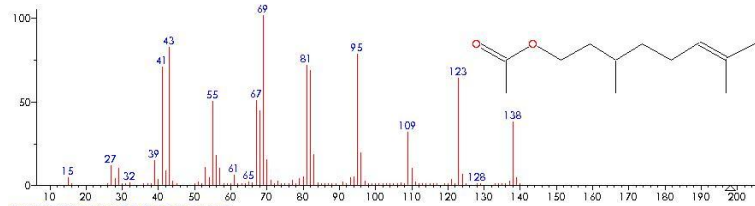
43 999 | 121 905 | 93 834 | 136 702 | 68 315 |

41 217 | 59 209 | 67 193 | 81 177 | 79 165 |

Synonyms:

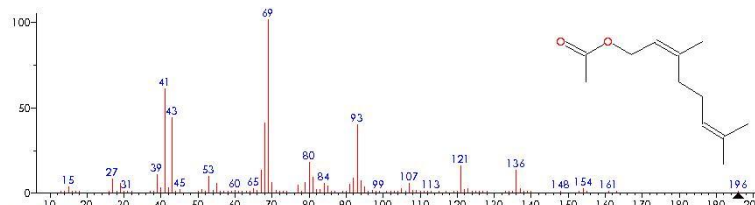
1. p-Menthyl-1-en-8-yl acetate
2. alpha-Terpinyl acetate
3. alpha-Terpinyl acetate
4. Terpinyl acetate
5. 1-Methyl-1-(4-methyl-3-cyclohexen-1-yl)ethyl acetate #

alpha-terpinil asetat



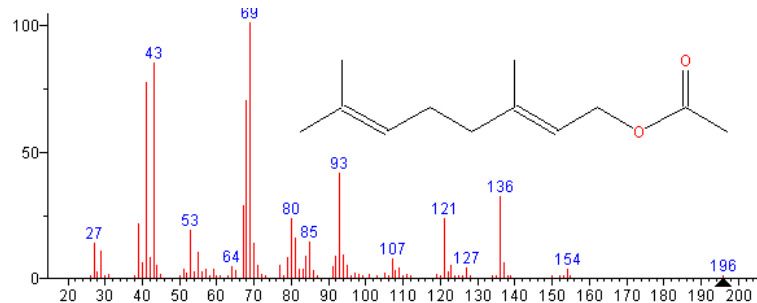
(mainlib) 6-Octen-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate
 Name: 6-Octen-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate
 Formula: C₁₂H₂₂O₂
 MW: 198 CAS#: 150-84-5 NIST#: 233240 ID#: 28537 DB: mainlib
 Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, HODOC, NIH, EINECS
 Contributor: Japan AIST/NIMC Database-Spectrum MS-NW-3394
 10 largest peaks:
 69 999 | 43 812 | 95 768 | 81 704 | 41 695 |
 82 672 | 123 628 | 67 499 | 55 493 | 68 438 |
 Synonyms:
 1 Citronellol acetate
 2 Citronellyl acetate
 3 Natural rhodinol, acetylated
 4 3,7-Dimethyl-6-octenyl acetate
 5 β-Citronellyl acetate

sitronellil asetat



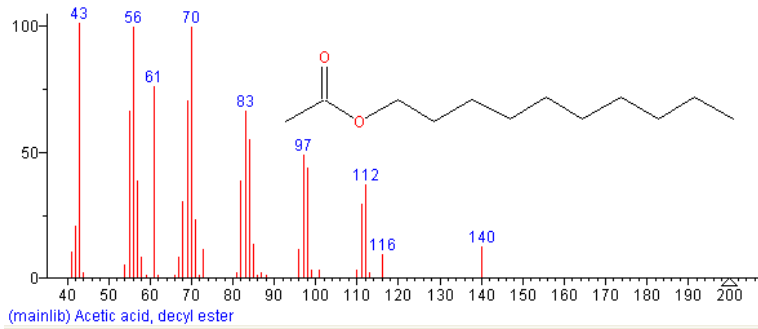
(mainlib) 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate, (Z)-
 Name: 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate, (Z)-
 Formula: C₁₂H₂₀O₂
 MW: 194 CAS#: 141-12-9 NIST#: 232658 ID#: 28008 DB: mainlib
 Other DBs: TSCA, RTECS, HODOC, NIH, EINECS
 Contributor: Japan AIST/NIMC Database-Spectrum MS-NW-5228
 10 largest peaks:
 69 999 | 41 601 | 43 433 | 68 402 | 93 391 |
 80 174 | 121 155 | 136 131 | 67 129 | 39 105 |
 Synonyms:
 1 Nerol acetate
 2 Neryl acetate
 3 (Z)-3,7-Dimethyl-2,6-octadienyl acetate #

neril asetat



(mainlib) 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate
 Name: 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate
 Formula: C₁₂H₂₀O₂
 MW: 196 CAS#: 16409-44-2 NIST#: 188068 ID#: 28488 DB: mainlib
 Other DBs: HODOC, EINECS
 Contributor: Chemical Concepts
 10 largest peaks:
 69 999 | 43 840 | 41 766 | 68 693 | 93 410 |
 136 317 | 67 281 | 121 230 | 80 230 | 39 213 |
 Synonyms:
 1 Geraniol acetate
 2 Geranyl acetate

geranil asetat



Name: Acetic acid, decyl ester

Formula: C₁₂H₂₄O₂

MW: 200 CAS#: 112-17-4 NIST#: 285156 ID#: 7748 DB: mainlib

Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, HODOC, NIH, EINECS, IRDB

Contributor: W.Jennings, T.Shibamoto

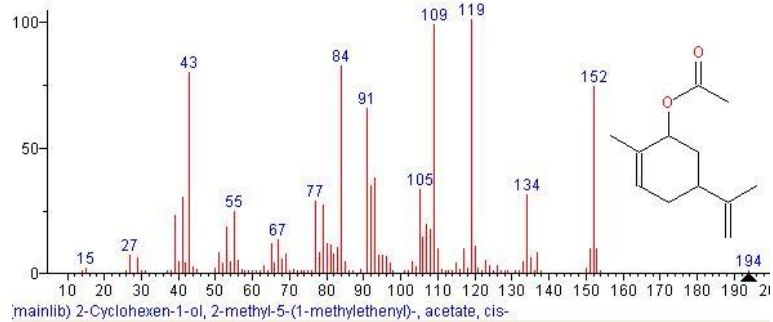
10 largest peaks:

43 999 | 70 982 | 56 981 | 61 749 | 69 694 |
83 654 | 55 653 | 84 539 | 97 481 | 98 431 |

Synonyms:

- 1.n-Decyl acetate
- 2.Acetate C 10
- 3.Decyl acetate

desil asetat



Name: 2-Cyclohexen-1-ol, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-, acetate, cis-

Formula: C₁₂H₁₈O₂

MW: 194 CAS#: 1205-42-1 NIST#: 291304 ID#: 72156 DB: mainlib

Other DBs: TSCA, EINECS

Contributor: NIST Mass Spectrometry Data Center, 1998.

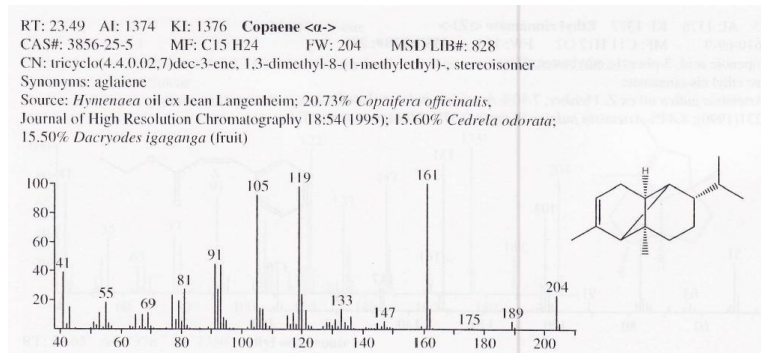
10 largest peaks:

119 999 | 109 976 | 84 816 | 43 788 | 152 731 |
91 649 | 93 375 | 92 344 | 105 327 | 134 306 |

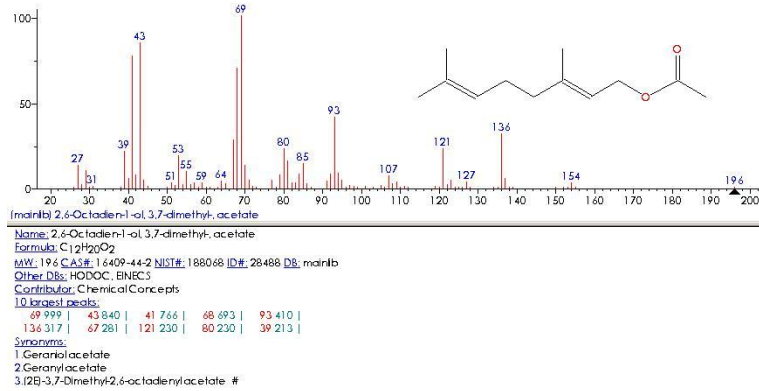
Synonyms:

- 1.p-Mentha-6,8-dien-2-ol, acetate, cis-
- 2.cis-Caryyl Acetate
- 3.Caryyl acetate Z;
- 4.5-Isopropenyl-2-methyl-2-cyclohexen-1-yl acetate #

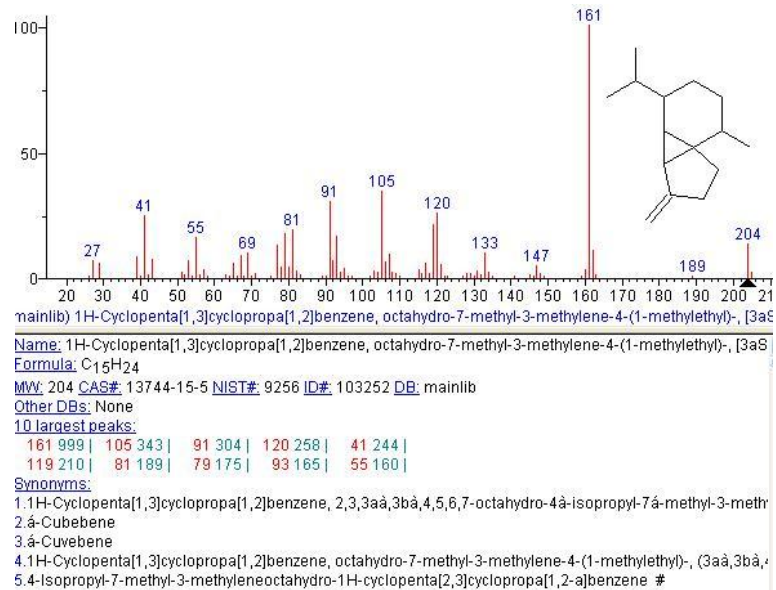
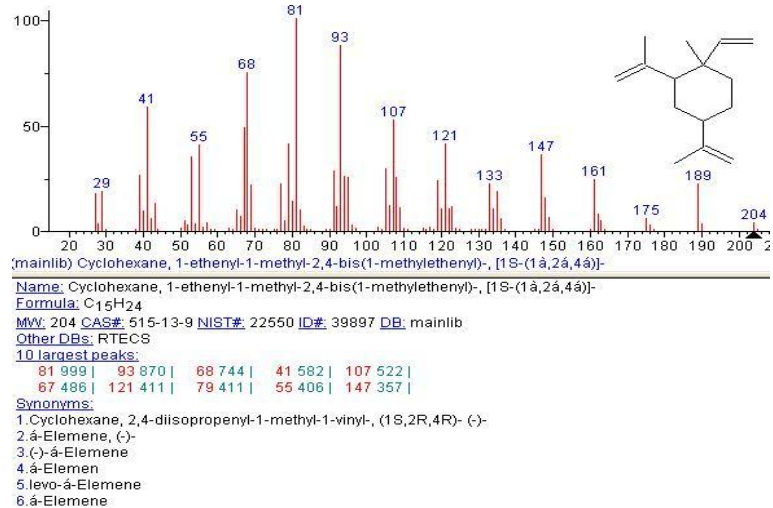
cis-karvil asetat

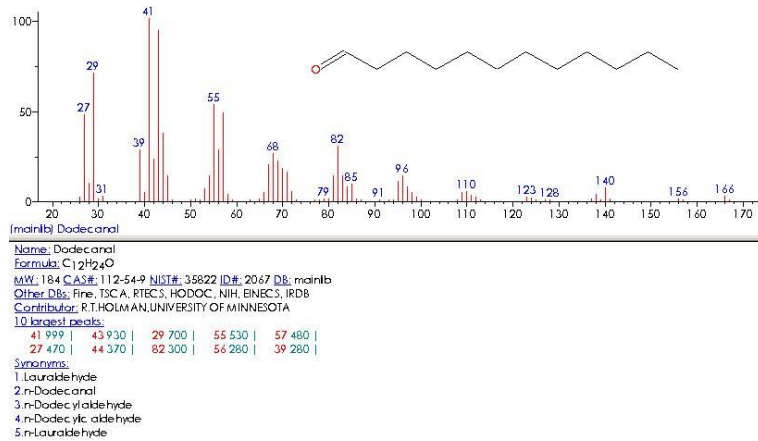


α-kopaen

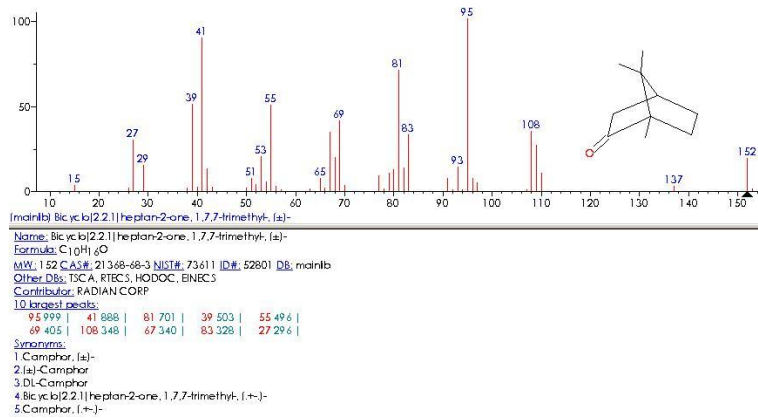


geranyl asetat

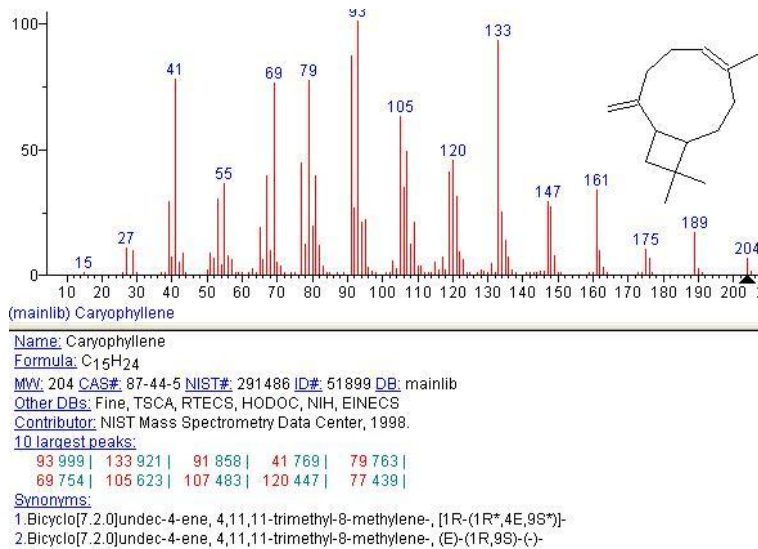
 β -kubeben β -elemen



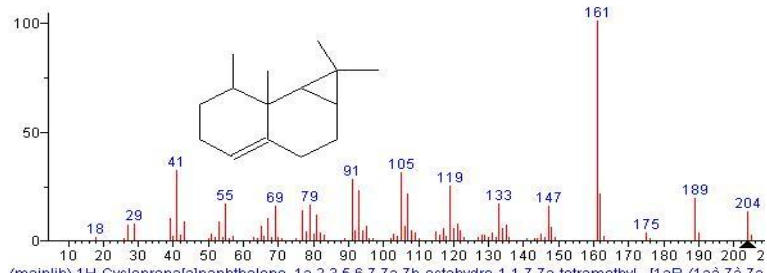
dodekanal



kamfor



(E)-karyofillen



(mainlib) 1H-Cyclopropa[a]naphthalene, 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1,1,7,7a-tetramethyl-, [1aR-(1a,7,7a)]

Name: 1H-Cyclopropa[a]naphthalene, 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1,1,7,7a-tetramethyl-, [1aR-(1a,7,7a)]
Formula: C₁₅H₂₄

MW: 204 CAS#: 17334-55-3 NIST#: 9242 ID#: 103056 DB: mainlib

Other DBs: Fine, EINECS

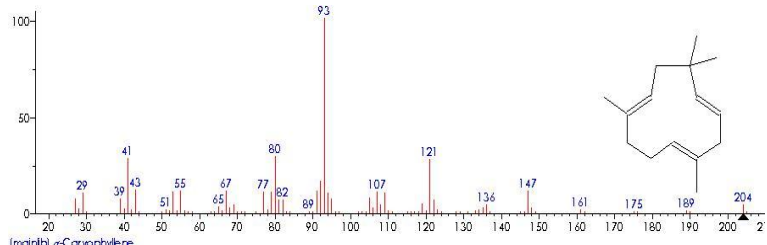
10 largest peaks:

161 999 | 41 317 | 105 305 | 91 279 | 119 246 |
93 224 | 162 212 | 107 212 | 189 188 | 133 166 |

Synonyms:

1. 1H-Cyclopropa[a]naphthalene, 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1,1,7,7a-tetramethyl-, (1aR,7R,7aR,7bS)-(+)-2- β -Gurjunene
2. β -Gurjunene
3. β 1(10)-Aristolene
4. Calarene
5. 1(10)-Aristolene, (+)-
6. (+)-Calarene

β -gurjunen



(mainlib) α -Caryophyllene

Name: α -Caryophyllene

Formula: C₁₅H₂₄

MW: 204 CAS#: 6753-98-6 NIST#: 152042 ID#: 51568 DB: mainlib

Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, HODOC, EINECS

Contributor: ChemicalConcepts

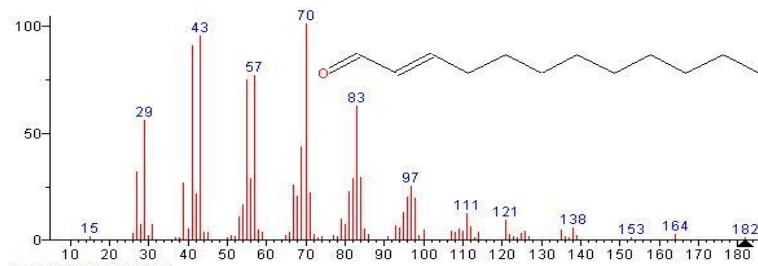
10 largest peaks:

93 999 | 80 292 | 41 279 | 121 277 | 92 162 |
43 120 | 55 116 | 67 115 | 91 114 | 147 112 |

Synonyms:

1. 1,4,8-Cyclobundecatriene, 2,6,6,9-tetramethyl-, IEEB-
2. α -Humulene
3. Humulene
4. Cyclobundeca-1,4,8-triene, 2,6,6,9-tetramethyl-

humulen



(mainlib) 2-Dodecenal

Name: 2-Dodecenal

Formula: C₁₂H₂₂O

MW: 182 CAS#: 4826-62-4 NIST#: 7588 ID#: 30017 DB: mainlib

Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, NIH, EINECS

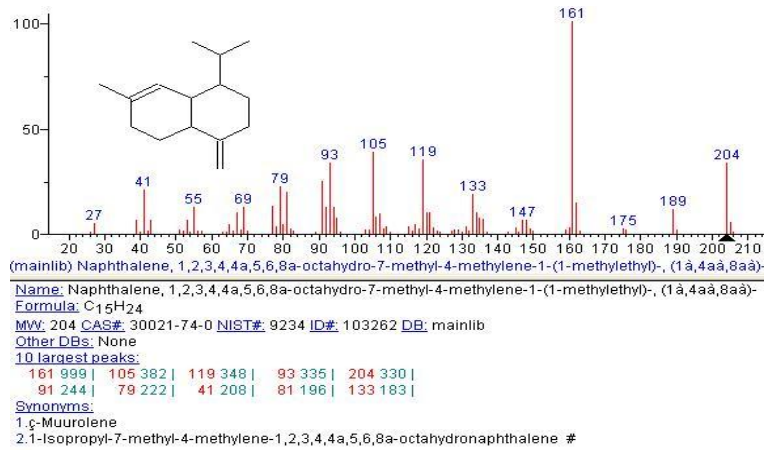
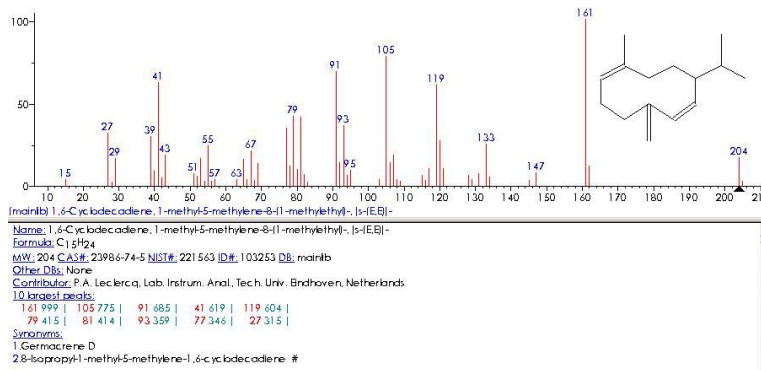
10 largest peaks:

70 999 | 43 941 | 41 894 | 57 760 | 55 737 |
83 618 | 29 550 | 69 430 | 27 312 | 84 285 |

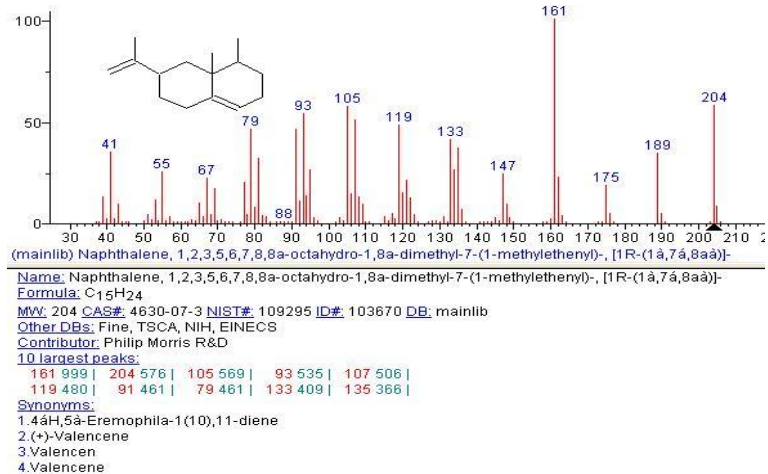
Synonyms:

1. 2-Dodecen-1-al
2. trans-2-Dodecen-1-al
3. β -Octyl acrolein
4. (2E)-2-Dodecenal #

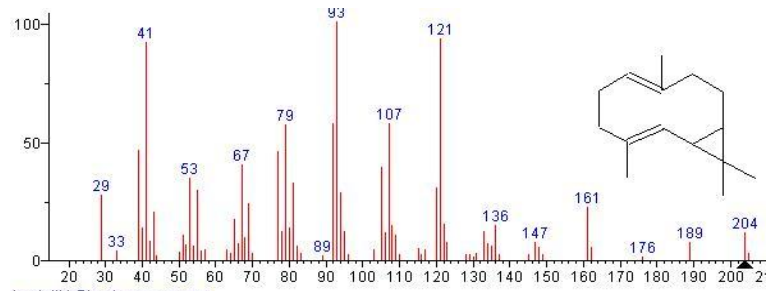
trans-2-dodekanal

 γ -muurolen

germakren D



valensen



(mainlib) Bicyclogermacrene

Name: Bicyclogermacrene

Formula: C₁₅H₂₄

MW: 204 CAS#: 67650-90-2 NIST#: 293016 ID#: 51830 DB: mainlib

Other DBs: None

Contributor: Flavors and Fragrances (Eds.B.Lawrence ET AL.),1986

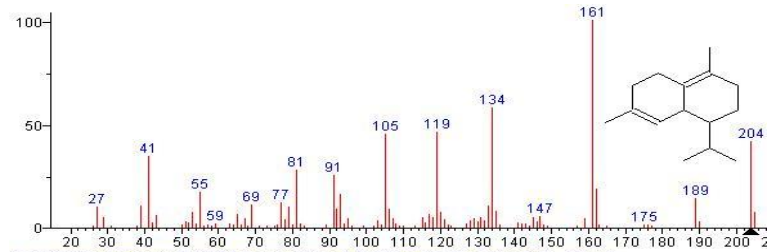
10 largest peaks:

93 999 | 121 926 | 41 911 | 92 572 | 107 570 |
79 567 | 39 457 | 77 453 | 67 400 | 105 389 |

Synonyms:

1,3,7,11,11-Tetramethylbicyclo[8.1.0]undeca-2,6-diene #

bisiklogermakren



(mainlib) Naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-

Name: Naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-

Formula: C₁₅H₂₄

MW: 204 CAS#: 483-76-1 NIST#: 69486 ID#: 103377 DB: mainlib

Other DBs: HODOC

Contributor: N.W. DAVIES, UNIV. OF TASMANIA, HOBART, TASMANIA, AUSTRALIA

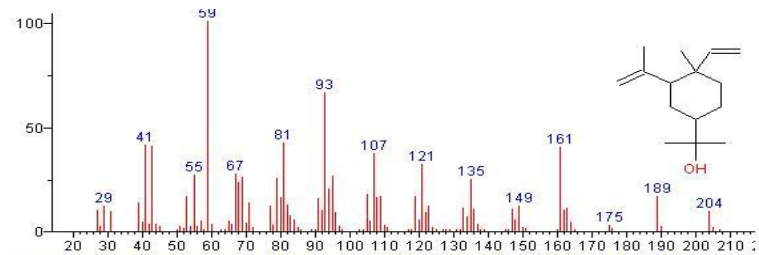
10 largest peaks:

161 999 | 134 578 | 119 459 | 105 447 | 204 412 |
41 345 | 81 275 | 91 249 | 162 185 | 55 170 |

Synonyms:

1. Cadina-1 (10),4-diene
2. ð-Cadinene, (+)-
3. (+)-ð-Cadinene
4. ð-Cadinene

ð-kadinen



(mainlib) Cyclohexanemethanol, 4-ethenyl-ð,ð,4-trimethyl-3-(1-methylethenyl)-, [1R-(1ð,3ð,4ð)]-

Name: Cyclohexanemethanol, 4-ethenyl-ð,ð,4-trimethyl-3-(1-methylethenyl)-, [1R-(1ð,3ð,4ð)]-

Formula: C₁₅H₂₆O

MW: 222 CAS#: 639-99-6 NIST#: 10452 ID#: 25073 DB: mainlib

Other DBs: TSCA, HODOC, EINECS

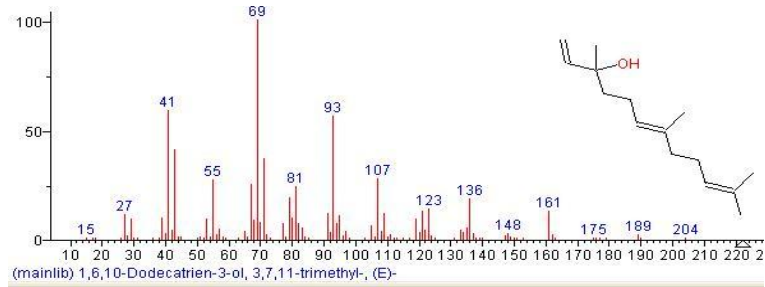
10 largest peaks:

59 999 | 93 657 | 81 419 | 41 410 | 43 405 |
161 400 | 107 367 | 121 319 | 67 271 | 55 264 |

Synonyms:

1. o-Menth-8-ene-4-methanol, ð,ð-dimethyl-1-vinyl-, (1S,2S,4R)-(-)-
2. Elemol

elemol



(mainlib) 1,6,10-Dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-, (E)-

Name: 1,6,10-Dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-, (E)-

Formula: C₁₅H₂₆O

MW: 222 CAS#: 40716-66-3 NIST#: 108468 ID#: 28285 DB: mainlib

Other DBs: EINECS

Contributor: Chuck Anderson, Aldrich Chemical Co.

10 largest peaks:

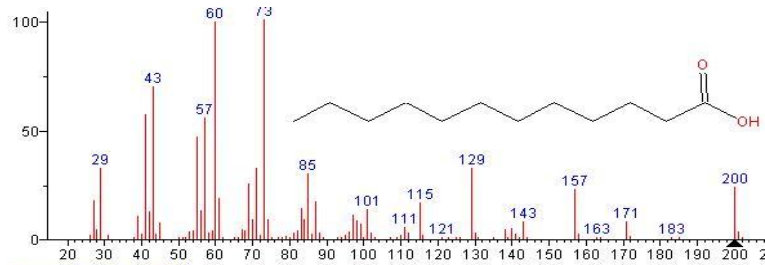
69 999 | 41 586 | 93 560 | 43 410 | 71 370 |
107 275 | 55 272 | 67 249 | 81 241 | 79 192 |

Synonyms:

1. f-trans-Nerolidol

2. (6E)-3,7,11-Trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol #

(E)-nerolidol



(mainlib) Dodecanoic acid

Name: Dodecanoic acid

Formula: C₁₂H₂₄O₂

MW: 200 CAS#: 143-07-7 NIST#: 221043 ID#: 32663 DB: mainlib

Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, EPA, HODOC, NIH, EINECS, IRDB

Contributor: Chemical Concepts

10 largest peaks:

73 999 | 60 987 | 43 693 | 41 567 | 57 550 |
55 463 | 129 323 | 71 320 | 29 320 | 85 295 |

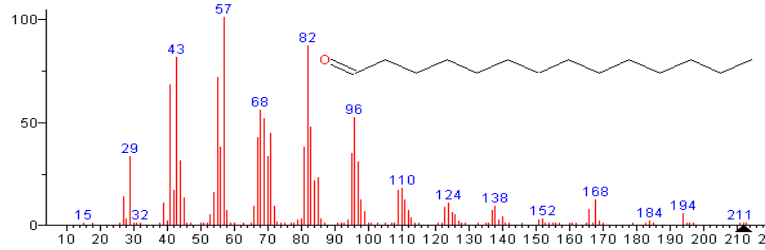
Synonyms:

1. n-Dodecanoic acid

2. Neo-fat 12

3. Aliphatic A

dodekanoik asit



(mainlib) Tetradecanal

Name: Tetradecanal

Formula: C₁₄H₂₈O

MW: 212 CAS#: 124-25-4 NIST#: 235587 ID#: 21833 DB: mainlib

Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, HODOC, NIH, EINECS, IRDB

Contributor: Japan AIST/NIMC Database- Spectrum MS-IV-3684

10 largest peaks:

57 999 | 82 862 | 43 806 | 55 710 | 41 673 |
68 551 | 96 515 | 69 509 | 83 472 | 71 439 |

Synonyms:

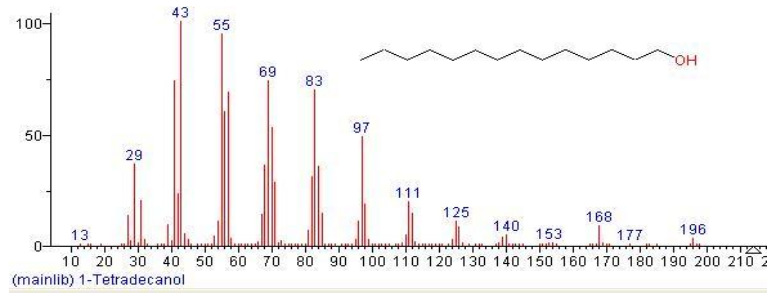
1. Myristaldehyde

2. Myristylaldehyde

3. Tetradecylaldehyde

4. n-Tetradecanal

tetradekanal



(mainlib) 1-Tetradecanol

Name: 1-Tetradecanol

Formula: C₁₄H₃₀O

MW: 214 CAS#: 112-72-1 NIST#: 22632 ID#: 6570 DB: mainlib

Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, EPA, HODOC, NIH, EINECS, IRDB

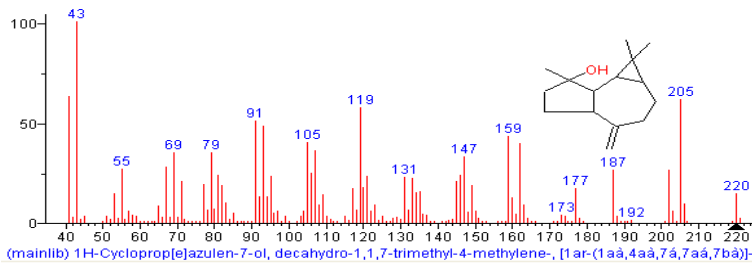
10 largest peaks:

43 999	55 943	69 733	41 731	83 695
57 684	56 596	70 526	97 483	29 365

Synonyms:

- 1.n-Tetradecan-1-ol
- 2.n-Tetradecanol
- 3.n-Tetradecyl alcohol

tetradekanol



(mainlib) 1H-Cycloprop[e]azulen-7-ol, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-, [1a-(1a,4aa,7a,7ba)]-

Name: 1H-Cycloprop[e]azulen-7-ol, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-, [1a-(1a,4aa,7a,7ba)]-

Formula: C₁₅H₂₄O

MW: 220 CAS#: 6750-60-3 NIST#: 153105 ID#: 5810 DB: mainlib

Other DBs: None

Contributor: Chemical Concepts

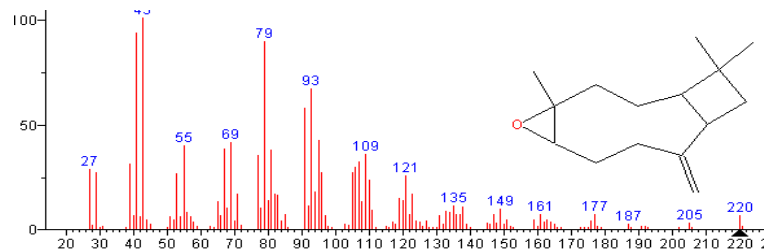
10 largest peaks:

43 999	41 627	205 614	119 569	91 503
93 482	159 427	105 400	162 391	107 359

Synonyms:

- 1.Spathulenol
- 2.1,1,7-Trimethyl-4-methylenedecaahydro-1H-cyclopropa[e]azulen-7-ol #

spathulenol



(mainlib) Caryophyllene oxide

Name: Caryophyllene oxide

Formula: C₁₅H₂₄O

MW: 220 CAS#: 1139-30-6 NIST#: 156329 ID#: 5639 DB: mainlib

Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, EINECS

Contributor: Chemical Concepts

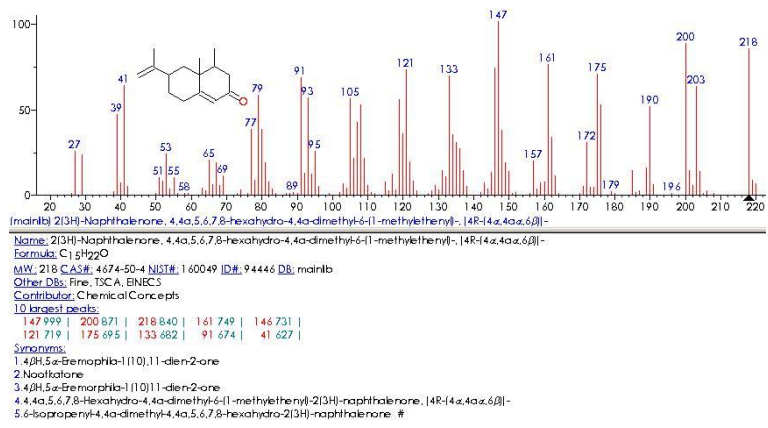
10 largest peaks:

43 999	41 927	79 885	93 661	91 573
95 420	69 407	55 393	67 377	81 373

Synonyms:

- 1.5-Oxatricyclo[8.2.0.0(4,6)]dodecane, 4,12,12-trimethyl-9-methylene-, [1R-(1R*,4R*,6R*,10S*)]-
- 2.5-Oxatricyclo[8.2.0.0(sup 4,6)]dodecane, 4,12,12-trimethyl-9-methylene-, (1R,4R,6R,10S)-
- 3.Caryophyllene oxide

karyofilen oksit



nutkaton

EKLER-C MİNİTAB programı çıktıları

Minitab programı Limonen yanıt sonuçları

Response Surface Regression: %Limonen versus sıcaklık; basınç

Estimated Regression Coefficients for %Limonen

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	93,8492	0,18212	515,320	0,000
sıcaklık	-0,7322	0,09975	-7,340	0,005
basınç	0,4810	0,09975	4,822	0,017
sıcaklık*sıcaklık	-0,2568	0,17277	-1,487	0,234
basınç*basınç	0,1017	0,17277	0,588	0,598
sıcaklık*basınç	0,1157	0,12217	0,947	0,413

S = 0,244337 PRESS = 1,66227

R-Sq = 96,41% R-Sq(pred) = 66,69% R-Sq(adj) = 90,43%

Analysis of Variance for %Limonen

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	4,81077	4,81077	0,96215	16,12	0,022
Linear	2	4,60457	4,60457	2,30229	38,56	0,007
sıcaklık	1	3,21641	3,21641	3,21641	53,88	0,005
basınç	1	1,38817	1,38817	1,38817	23,25	0,017
Square	2	0,15260	0,15260	0,07630	1,28	0,397
sıcaklık*sıcaklık	1	0,13193	0,13193	0,13193	2,21	0,234
basınç*basınç	1	0,02067	0,02067	0,02067	0,35	0,598
Interaction	1	0,05359	0,05359	0,05359	0,90	0,413
sıcaklık*basınç	1	0,05359	0,05359	0,05359	0,90	0,413
Residual Error	3	0,17910	0,17910	0,05970		
Total	8	4,98987				

Minitab programı Linalool yanıt sonuçları

Response Surface Regression: % Linalool versus sıcaklık; basınç

Estimated Regression Coefficients for %Linalool

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	0,6151	0,2428	2,533	0,085
sıcaklık	1,0923	0,1330	8,212	0,004
basınç	-0,3762	0,1330	-2,828	0,066
sıcaklık*sıcaklık	0,8073	0,2304	3,504	0,039
basınç*basınç	0,2129	0,2304	0,924	0,424
sıcaklık*basınç	-0,3680	0,1629	-2,259	0,10

S = 0,325804 PRESS = 3,59150

R-Sq = 96,90% R-Sq(pred) = 65,00% R-Sq(adj) = 91,73%

Analysis of Variance for %Linalool

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	9,9439	9,94388	1,98878	18,74	0,018
Linear	2	8,0080	8,00802	4,00401	37,72	0,007
sıcaklık	1	7,1589	7,15893	7,15893	67,44	0,004
basınç	1	0,8491	0,84908	0,84908	8,00	0,066
Square	2	1,3942	1,39424	0,69712	6,57	0,080
sıcaklık*sıcaklık	1	1,3036	1,30363	1,30363	12,28	0,039
basınç*basınç	1	0,0906	0,09061	0,09061	0,85	0,424
Interaction	1	0,5416	0,54162	0,54162	5,10	0,109
sıcaklık*basınç	1	0,5416	0,54162	0,54162	5,10	0,109
Residual Error	3	0,3184	0,31845	0,10615		
Total	8	10,2623				

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Eskişehir’de doğdum. 2000 yılında Ankara Yahya Kemal Beyatlı Lisesini bitirdim. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünü kazandım. Bölümümde 2002 yılından itibaren 3 yıl boyunca öğrenci asistanı olarak çalıştım. 2005 yılında mezun oldum ve İ. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans Eğitimine başladım. 1 yıl süre ile Sisan Plastik Ltd. Şti.’de Ar- Ge sorumlusu olarak çalışıp ardından Aralık 2006’da Kimya Mühendisliği bölümü Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı’nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladım. Haziran 2007’de Yüksek Lisans tez çalışmalarımı tamamlayıp mezun olduktan sonra aynı programda Doktora çalışmalarına başladım halen Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya devam etmekteyim.